ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

61. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

EINUNDSECHZIGSTER BAND

Mit 290 Textfiguren

(Abgeschlossen März—Mai 1930)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1930

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 21. März 1930.

Seite

A. Güntherschulze, Die behinderte Glimmentladung. (Mitteilung aus dem Röhren-Laboratorium der Osram-Gesellschaft.) Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1930) 1

H. Boegehold und **M. Herzberger,** Die optische Abbildung eines endlichen Ebenenstückes durch eine Umdrehungsfolge. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Januar 1930) 15

R. Mecke und **K. Wurm,** Das Atomgewicht des Sauerstoffisotops O^{18}. (Eingegangen am 28. Januar 1930) 37

N. Dawidenkow, Zur Frage der sprungartigen Deformation. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Januar 1930) 46

B. Trumpy, Die Anzahl der Dispersionselektronen im Natrium- und Lithiumdampf. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1930) 54

H. Kallmann und **B. Rosen,** Über die Elementarvorgänge bei Ionen- und Elektronenstoß. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Dezember 1929) 61

H. Kopfermann und **H. Schweitzer,** Über ein Bandensystem des zweiatomigen Kohledampfes. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) (Eingegangen am 14. Februar 1930) 87

I. Estermann und **O. Stern,** Beugung von Molekularstrahlen. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 15.) Mit 30 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1929) 95

V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. (Eingegangen am 21. Februar 1930) 126

A. S. Rao und **A. L. Narayan,** Notiz über den Bau des Pb IV-Spektrums. (Eingegangen am 5. Januar 1930) 149

V. Ambarzumian, Zur Theorie der Absorptionslinien in Sternatmosphären. (Eingegangen am 27. Januar 1930) 151

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 29. März 1930.

F. Sauerwald, B. Schmidt und **H. Dienenthal,** Über das Verhalten von Einkristallen in den Sprödigkeitsbereichen von α-Eisen und α-Messing. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Februar 1930) 153

Seite

E. Rupp, Über eine unsymmetrische Winkelverteilung zweifach reflektierter Elektronen. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG, Berlin-Reinickendorf.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1930) 158

H. Beuthe und **A. v. Grosse,** Die L-Serie des Elements 91 — Protactinium. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Februar 1930) 170

I. Runge, Der Energietransport im Dunkelraum der Glimmentladung. (Mitteilung aus dem Röhrenlaboratorium der Osramwerke.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1930) 174

L. Vegard, Struktur und Leuchtfähigkeit von festem Kohlenoxyd. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1930) 185

W. Meissner, Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. VII. Die Übergangskurven zur Supraleitfähigkeit für Tantal und Thorium. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1930) 191

Victor Guillemin jr. und **Clarence Zener,** Über eine einfache Eigenfunktion für den Grundzustand des Li-Atoms und der Ionen mit drei Elektronen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1930) 199

F. Bloch, Zur Theorie des Ferromagnetismus. (Eingegangen am 1. Februar 1930) 206

W. Linnik, Über eine Abänderung der Drehkristallmethode zur Untersuchung der Kristallstruktur mit Röntgenstrahlen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1930) 220

R. Fleischer und **H. Teichmann,** Die Erhöhung des lichtelektrischen Effektes von Kalium durch Wasserstoff. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1930) 227

B. N. Finkelstein, Die Ionisierungsspannungen von Atomkonfigurationen mit zwei Elektronen. (Eingegangen am 1. Februar 1930) 234

J. Kasarnowsky, Gitterenergien und Kompressibilitäten der Alkalihydride. (Eingegangen am 1. Februar 1930) 236

W. Kroebel, Zum Problem der Schwingungserzeugung in Elektronenröhren mit positivem Gitter. Mit 9 Abbild. (Eingegangen am 8. Februar 1930) 239

Otto Beeck, Über den Einfluß der Blendengröße auf den Absolutwert von Wirkungsquerschnittsmessungen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1930) 251

J. Blaton, Über die Intensitäten der Multipollinien in der Balmerserie. (Eingegangen am 25. Januar 1930) 263

L. L. Whyte, Über die Eigenschaften einer einheitlichen physikalischen Theorie. II. Maßstäbe, Uhren und eine mögliche Alternative zur Vierkoordinatenbeschreibung. (Eingegangen am 1. Februar 1930) 274

Alfred Model, Einige Bemerkungen zum Michelsonversuch. (Eingegangen am 22. Januar 1930) 290

G. v. Gleich, Noch einige Bemerkungen zum Michelsonversuch. (Eingegangen am 15. Februar 1930) 291

Seite

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 8. April 1930.

Peter Pringsheim und **S. Schilvitch**, Über die Fluoreszenz von Praseodym- und Neodymglas. Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 12. Februar 1930) 297

T. L. de Bruin, Über das Funkenspektrum des Argons. III. (Eingegangen am 12. Februar 1930) 307

Wilhelm von Meyeren, Über die Lichtemission einiger Tl-haltiger Alkalihalogenidphosphore. Mit 8 Abbild. (Eingegangen am 4. Dezember 1929) 321

H. Kallmann und **B. Rosen**, Über die Ionisierungsspannung von CN- und C_2-Molekülen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) (Eingegangen am 6. Dezember 1929) 332

A. Rubinowicz, Zeemaneffekt der Quadrupollinien. (Eingegangen am 8. Februar 1930) 338

Theodor Sexl, Über den von E. G. Richardson entdeckten „Annulareffekt". Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Februar 1930) 349

F. F. Martens, Über eine neue Form des Jaminschen Interferenzrefraktometers. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1930) 363

Karl Bollert, Der Zusammenhang der Diracschen und der Maxwellschen Gleichungen. (Eingegangen am 22. Januar 1930) 368

G. J. Dillon, Die Anwendung des Kerreffektes zur Untersuchung der Verteilung des elektrischen Feldes in Dielektriken und die Bestimmung einiger Kerrkonstanten. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1930) 386

Raschco Zaycoff, Das relativistische Elektron. (Eingegangen am 3. Februar 1930) 395

K. C. Kar und **A. Gangull**, Über die Theorie der elektrischen Adsorption. (Eingegangen am 19. Januar 1930) 411

H. Seemann, Ein neuer Röntgenspektrograph mit absoluter Nullpunktsbestimmung ohne Teilkreis und das Nullpunktsverfahren nach Cornu. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1929) 416

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 15. April 1930.

J. Hengstenberg und **H. Mark**, Röntgenographische Intensitätsmessungen an gestörten Gittern. Mit 12 Abbild. (Eingegangen am 24. Januar 1930) 435

Rudolf Brill, Intensitätsmessungen der diffusen Röntgenstrahlung bei gestörten KCl-Kristallen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1930) 454

Eduard Teller, Über das Wasserstoffmolekülion. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1930) 458

Takeo Hori, Über das Bandenspektrum des ionisierten Quecksilberhydrids. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1930) 481

Ernst Reichenbächer, Eine wellenmechanische Zweikomponententheorie. II. (Eingegangen am 12. Februar 1930) 490

N. v. Raschevsky, Zur Thermodynamik von Systemen mit mehreren Gleichgewichten. II. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Januar 1930) 511

Seite

K. C. Kar und **M. Ghosh**, Anwendung der Theorie der intermittierenden Wirkung auf die durch einen harten Hammer angeschlagene Klaviersaite. (Eingegangen am 19. Januar 1930) 525

Daulat Singh Kothari und **Rames Majumdar**, Eine verallgemeinerte Form der Zellenstatistik. (Eingegangen am 19. Januar 1930) 538

Julius v. Koczkás, Die ultraviolette Absorption der anorganischen Salzlösungen. II. Die Absorption der Erdalkalihalogenide. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1930) 545

M. Leontowitsch, Zur Theorie der Polarisation der Kombinationsstreuung in Kristallen. (Eingegangen am 18. Februar 1930) 548

Bernhard Sticker, Temperaturen von Riesen- und Zwergsternen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1930) 557

S. Valentiner, Bemerkung zu meiner Arbeit: Über die Löslichkeit der Edelgase in Wasser. (Eingegangen am 20. Februar 1930) 563

Wilhelm Anderson, Polarisation, Lichtzerstreuung, Photoeffekt und Comptoneffekt vom Standpunkt der „Kraftröhrentheorie" der Lichtquanten. (Eingegangen am 27. Januar 1930) 566

H. J. Seemann, Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit des geschmolzenen Siliciums. (Bemerkung zur gleichlautenden Abhandlung von F. Lauster.) (Eingegangen am 20. Januar 1930) 576

F. Lauster, Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit des geschmolzenen Siliciums. (Entgegnung zur gleichlautenden Bemerkung von H. J. Seemann.) (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1930) 578

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 24. April 1930.

A. Güntherschulze, Die behinderte Glimmentladung. II. (Mitteilung aus dem Röhren-Laboratorium der Osram-Gesellschaft.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1930) 581

E. Rupp, Über das innere Gitterpotential von natürlichem und gelbem Natriumchlorid. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1930) 587

L. S. Ornstein und **J. Rekveld**, Über die Frequenzabhängigkeit der Ramanschen Streustrahlung. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. März 1930) 593

F. Rasetti, Über die Rotations-Ramanspektren von Stickstoff und Sauerstoff. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. März 1930) 598

W. Weizel, Über doppelte Rotationstermfolgen von Singulett-Σ-Termen. (Eingegangen am 20. März 1930) 602

Gerhard Herzberg, Zur Deutung der diffusen Molekülspektren (Prädissoziation). Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Februar 1930) 604

Guido Beck, Zur Systematik der Isotopen. III. (Eingegang. am 26. Februar 1930) 615

Seite

A. Wolf, Theorie des quadratischen Starkeffektes von Dubletts und Tripletts. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1930) 619

R. Frisch, Zur Drehimpulsbilanz bei Lichtemissionsvorgängen. Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 21. Februar 1930) 626

Antonio Carrelli, Der elektronische Ramaneffekt. (Eingeg. am 23. Februar 1930) 632

Philipp Frank und **Walter Glaser**, Die statistische Mechanik Boltzmanns als Näherung der Wellenmechanik. (Eingegangen am 22. Februar 1930) 640

Walter Glaser, Korrespondenzprinzip und Schrödingersche Wellenfunktion. (Eingegangen am 22. Februar 1930) 644

Lucy Schütz-Mensing, Zur Theorie der Kopplungsverbreiterung von Spektrallinien. (Eingegangen am 22. Februar 1930) 655

S. Sambursky, Bemerkungen zur Fermischen Intensitätsformel für die Hauptseriendubletts der Alkalien. (Eingegangen am 5. März 1930) 660

Carl Leiss, Neue universelle Aufnahmekammer für Strukturuntersuchungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1930) 663

Oskar Heimstädt, Über das Relativitätsprinzip der klassischen Optik. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1930) 667

K. C. Kar, Über eine weitere Ausdehnung der Kar-Mukherjeeschen verallgemeinerten Statistik. (Eingegangen am 16. Februar 1930) 675

P. Swings, Über das Resonanzspektrum des Schwefeldampfes. Mit 4 Abbild. (Eingegangen am 20. Februar 1930) 681

W. Linnik, Eine Vorrichtung zur Betrachtung von Spektrogrammen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1930) 700

Leopold Infeld, Kausalgesetz und Quantenmechanik. II. (Eingegangen am 28. Februar 1930) 703

Rames Majumdar und **Daulat Singh Kothari**, Thermische Ionisation und Entartung. (Eingegangen am 2. März 1930) 712

Josef Zahradníček, Messung der Aktivität der Radiumemanation mittels der Drehwaage. Vorläufige Mitteilung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1930) 719

M. Wolfke, Bemerkung zu „Statistische Deutung zur Einsteinschen Ableitung des Planckschen Gesetzes“ von R. C. Majumdar und D. S. Kothari in Allahabad. (Eingegangen am 3. März 1930) 725

Berichtigung 726

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 7. Mai 1930.

F. Blank, Über die Kohäsionsgrenzen des Steinsalzkristalls. Mit 15 Abbild. (Eingegangen am 15. März 1930) 727

K. Zuber, Das Funkenpotential reiner Gase bei kleinen Drucken. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. März 1930) 750

W. Boas und **E. Schmid**, Über die Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1930) . . 767

Seite

W. Finkelnburg, E. Lau und **O. Reichenheim,** Eine Methode zur Messung von Anregungsspannungen von Spektrallinien und ihre Anwendung auf das Viellinienspektrum des Wasserstoffs. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1930) 782

M. Czerny und **A. F. Turner,** Über den Astigmatismus bei Spiegelspektrometern. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1930) 792

Joseph E. Mayer, Messung der Elektronenaffinität des Jods. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. März 1930) 798

H. Kuhn, Das Verhalten hochangeregter Atome in elektrischen Feldern. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1930) 805

Jean Thibaud und **Jean J. Trillat,** Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und verschiedenen Substanzen. — Einfluß der Filterung der Bremsstrahlung. — Absorptionskoeffizienten von flüssigen Fettsäuren. Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1930) 816

I. Waller, Die Streuung von Strahlung durch gebundene und freie Elektronen nach der Diracschen relativistischen Mechanik. (Eingegangen am 12. Februar 1930) 837

A. Dobiaš, L. Kramp und **O. Lebedinskaja,** Eine elektroosmotische Theorie des elektrolytischen Gleichrichters. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1930) 852

Léon und **Eugène Bloch,** Ausmessung des Funkenspektrums des Jods. (Eingegangen am 27. Februar 1930) 873

Wolfram Kerris, Ausmessung des Funkenspektrums des Jods. Bemerkung zu vorstehender Notiz. (Eingegangen am 28. März 1930) 874

Autorenregister 875

(Mitteilung aus dem Röhren-Laboratorium der Osram-Gesellschaft.)

Die behinderte Glimmentladung.

Von **A. Güntherschulze** in Berlin.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1930.)

Es wurde untersucht, wie sich der anomale Kathodenfall in den Gasen H_2, N_2, O_2, He, Ne, Ar ändert, wenn eine ebene, der Kathode parallele, sie an Größe übertreffende Anode der Kathode so weit genähert wird, daß die Entladung durch sie behindert wird. Es zeigte sich, daß in den Gasen H_2, O_2 und He der Kathodenfall anfänglich abnahm, ein Minimum durchlief, um dann schroff anzusteigen. Solange der Kathodenfall abnahm, näherte sich die Glimmkante der Anode, sobald er zunahm, entfernte sie sich von ihr. Bei Neon nahm der Kathodenfall mit Annäherung der Anode von vornherein zu. Die Zunahme begann schon bei ganz erstaunlich großem Abstand der Anode. Zugleich nahm die Fallraumdicke zu, und zwar derart, daß die Fallraumdicke dem jeweils durch die Anodennäherung hervorgerufenen Kathodenfall streng proportional war. Die Fallraumdicke ließ sich auf diese Weise bis auf den doppelten Wert vergrößern. Dabei blieben sich alle Teile des Fallraumes geometrisch ähnlich. Die Gase N_2 und Ar nahmen eine Zwischenstellung ein. Je nach der Größe des Kathodenfalles zeigten sie eine anfängliche Abnahme oder von vornherein eine Zunahme des Kathodenfalles. — Bei sämtlichen Gasen gelang es, durch hinreichendes Nähern der Anode das negative Glimmlicht vollkommen zum Verschwinden zu bringen. Bei größeren Gasdrucken verschwand das Glimmlicht bereits in der Gegend von 600 Volt Kathodenfall, so daß zwischen 600 und 3000 Volt eine vollständig vom negativen Glimmlicht freie Glimmentladung näher untersucht werden konnte.

Den Ausdruck „behinderte Glimmentladung“ hat Seeliger für eine Glimmentladung eingeführt, bei der der Kathode eine Fläche so weit genähert ist, daß die Entladung durch die Fläche behindert wird. Bekannt ist, daß der Kathodenfall stark ansteigt, wenn die störende Fläche der Kathode so nahe kommt, daß nur noch ein kleiner Teil des negativen Glimmlichtes sich ausbilden kann. In welcher Entfernung von der Kathode die störende Wirkung beginnt und wie sie verläuft, ist meines Wissens außer in einer früher von mir an Wasserstoff durchgeführten Untersuchung* noch nicht systematisch untersucht.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche dieser Störungserscheinungen erstrecken sich auf H_2, O_2, N_2 und die Edelgase He, Ne, Ar bei Kathodenfällen zwischen dem normalen und 3000 Volt. Sie wurden mittels der in Fig. 1 wiedergegebenen, schon wiederholt zu Glimmentladungsversuchen

* A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **40**, 414, 1926.

benutzten Apparatur durchgeführt. K ist die eigentliche Kathode von 3,0 cm Dicke, 8,0 cm Durchmesser, 50 cm² freier Stirnfläche aus Eisen. Der sie mit 1 mm Abstand umhüllende, von ihr und von der Grundplatte G mit Glimmer isolierte Ring R diente dazu, die Glimmentladung auf die Stirnfläche der Kathode zu beschränken. Der äußerste, ebenfalls isolierte Ring war für die vorliegenden Versuche ohne Belang. Die Wärmekapazität der Kathode war so groß, daß sie sich bei den Versuchen nicht merklich erwärmte.

Die aus einer Kupferscheibe von 1 mm Dicke bestehende Anode A, die der Kathode parallel und in der Höhe mittels eines Drehschliffs D

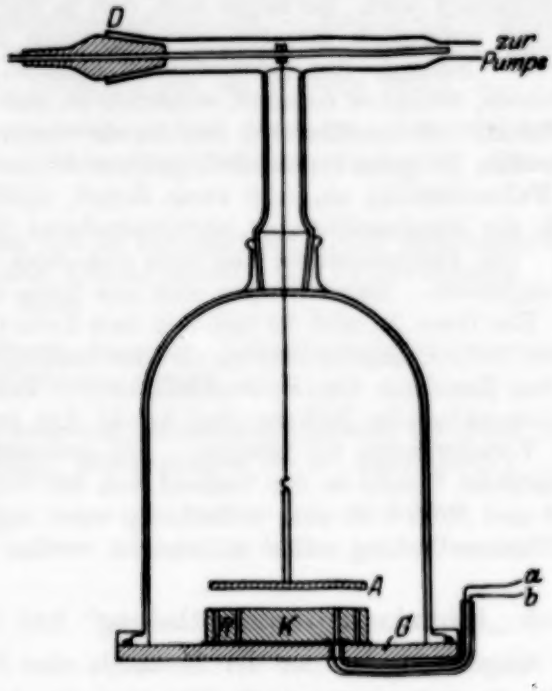


Fig. 1.

verstellbar war, diente gleichzeitig als störende, der Kathode zu nähernde Fläche. Da ihr Durchmesser gleich dem des äußersten Schutzringes, nämlich gleich 11,5 cm war, überragte sie die Kathode um 1,8 cm, so daß die Entladung nicht um sie herumgreifen konnte. Infolge lebhafter Kathodenzerstäubung bedeckte sich die Oberfläche der Anode alsbald mit Eisen. Gedichtet wurde der Rezipient mit Picein. Das nicht mögliche Ausheizen der Anordnung wurde durch wiederholtes Spülen mit der zu untersuchenden Gasart bei eingeschalteter Glimmentladung ersetzt.

Zwei verschiedene Versuchsgruppen wurden durchgeführt. Bei der ersten wurde, nachdem die Stromstärke und Spannung konstant geworden waren, die Anode, vom größten Abstand ausgehend, bei konstant gehaltener

Stromstärke der Glimmentladung der Kathode stufenweise genähert und für die verschiedenen Abstände die optische Fallraumdicke mit dem Kathetometer und der Kathodenfall mit dem Präzisionsvoltmeter gemessen.

Bei größeren Elektrodenabständen setzt sich die Gesamtspannung der Entladung aus dem Kathodenfall, der Spannung der positiven Säule und dem Anodenfall zusammen. Wird die Anode der Kathode genähert, so nimmt die Spannung in dem Maße ab, wie die positive Säule verschwindet, bis die schnellen Primärelektronen der Kathode die Anode erreichen. Sobald dieses der Fall ist, verschwindet der Anodenfall ziemlich plötzlich zusammen mit der Anodenglimmhaut. Bei höheren anomalen Kathodenfällen findet das schon in relativ großem Abstand von der Kathode statt. Von nun an ist die Spannung gleich dem Kathodenfall und bleibt zunächst konstant. Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden stets in diesem konstanten Gebiet begonnen, in dem der Anodenfall bereits verschwunden war.

Bei der zweiten Messungsgruppe wurde festgestellt, bei welchem Abstand der Anode die Spannung, entweder von dem erwähnten konstanten Werte ausgehend oder bei einigen Gasen nach Durchlaufen eines Minimums, um 1% gestiegen war. Und zwar wurde dieser Abstand bei konstantem Gasdruck, aber verschiedenem anomalen Kathodenfall zu der gleichzeitig gemessenen Fallraumdicke in Beziehung gesetzt.

A. Erste Versuchsreihe.

Nach ihrem Verhalten gegenüber den Messungen der ersten Art lassen sich die Gase in zwei Gruppen teilen. Bei denen der ersten Gruppe sinkt der Kathodenfall bei Annäherung der Anode zunächst, durchläuft ein Minimum und geht dann erst in die steil ansteigende Kurve über. Bei denen der zweiten Gruppe steigt er von vornherein. Einige Gase bilden einen Übergang zwischen beiden Gruppen.

I. Gase, in denen der Kathodenfall anfänglich sinkt.

1. Wasserstoff. Fig. 2 zeigt das Verhalten von Wasserstoff für zwei Drucke und Kathodenfallbereiche. Die ausgezogenen Kurven geben den Zusammenhang zwischen Anodenabstand und Kathodenfall, die gestrichelten die zugehörigen Dicken des Fallraumes. Das obere Kurvenpaar zeigt besonders deutlich, daß der Kathodenfall mit der Annäherung der Anode zunächst beträchtlich, um fast 300 Volt, absinkt und dann schnell ansteigt. Ferner zeigt Fig. 2, daß die Anode bei ihrer Annäherung zunächst die Glimmkante an die Kathode herandrückt. Die Fallraumdicke nimmt ab

und erreicht einen Mindestwert. Sobald nur noch eine schmale Glimmlichtzone übrig ist, sieht es so aus, als ob bei weiterer Annäherung der Anode dieser Glimmlichtrest in die Anode hineinschnellt. Bei der oberen Kurve ist bei 2000 Volt, bei der unteren bereits bei 1000 Volt jede Andeutung eines negativen Glimmlichtes verschwunden. Die Glimmentladung besteht oberhalb dieser Spannungen nur noch aus der relativ hellen, auf der Kathode aufsitzenden ersten Kathodenschicht und der daran anschließenden, bis

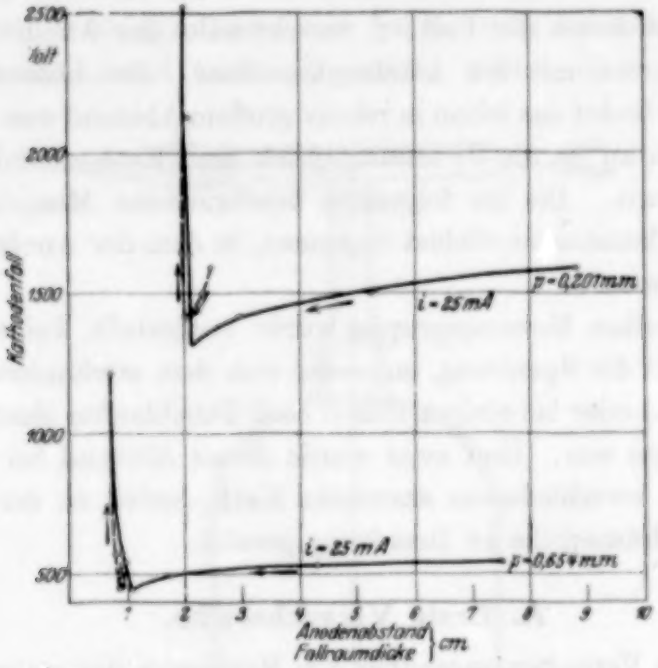


Fig. 2.

Wasserstoff. Abhängigkeit des Kathodenfalles und der Fallraumdicke vom Abstand der Anode bei konstantem Strom und Druck.
——— Anodenabstand. — — — Fallraumdicke.

zur Anode reichenden dunklen Zone. Fig. 3 zeigt den Zusammenhang zwischen Kathodenfall und Anodenabstand für eine derartige vollständig glimmlichtlose Glimmentladung etwas genauer. Die obere Kurve läßt sich gut durch die Gleichung

$$(d - 0{,}47)\, V = 281$$

darstellen, wenn d der Elektrodenabstand und V der Kathodenfall ist. Hiernach würden zur Aufrechterhaltung der Glimmentladung bei dem angegebenen Druck und 0,5 cm Elektrodenabstand bereits 9300 Volt nötig sein.

Tabelle 1 enthält den Zusammenhang zwischen Stromdichte und Kathodenfall bei konstantem Elektrodenabstand in diesem Gebiet. Sie zeigt, daß sich im Behinderungsgebiet der Kathodenfall erstaunlich wenig

mit der Stromdichte ändert. Im unbehinderten Gebiet wäre der Kathodenfall bei Steigerung der Stromdichte von 0,040 auf 0,360 m A/cm² von 2290 Volt auf etwa 4800 Volt gestiegen.

Tabelle 1.
Zusammenhang zwischen Stromdichte und Kathodenfall in Wasserstoff von 0,215 mm Druck im Behinderungsgebiet bei konstantem Anodenabstand.

Stromdichte mA/cm²	Kathodenfall Volt
0,040	2290
0,064	2420
0,198	2718
0,278	2856
0,360	2918

2. Sauerstoff. Bei Sauerstoff (Fig. 4) ist die anfängliche Abnahme des Kathodenfalles viel geringer als bei Wasserstoff, aber bei beiden Kurven

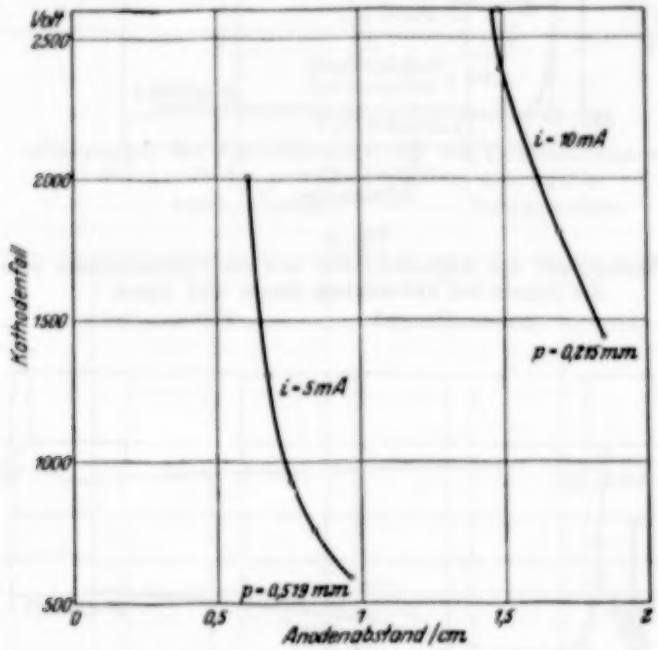


Fig. 3.
Wasserstoff. Entladung ohne negatives Glimmlicht. Abhängigkeit des Kathodenfalles vom Anodenabstand bei konstantem Strom und Druck.

deutlich vorhanden. Auch die Glimmkante wird anfänglich an die Kathode etwas herangedrückt. Das Glimmlicht verschwindet bei 650 und 1650 Volt.

3. Helium. Helium (Fig. 5) hat die größte anfängliche Abnahme des Kathodenfalles von allen Gasen. Bei der unteren Kurve beträgt sie 30%. Die Glimmkante verhält sich sehr interessant. Solange der Kathodenfall

abnimmt, rückt sie an die Kathode heran, sobald der Kathodenfall zu steigen beginnt, fängt sie an, von der Kathode wieder wegzurücken.

Bei hohem Gasdruck und kleinem Kathodenfall (Fig. 6) zeigt He das Verhalten der zweiten Gruppe: der Kathodenfall steigt von vornherein, und zwar schon bei recht großen Anodenabständen. Das Glimmlicht rückt

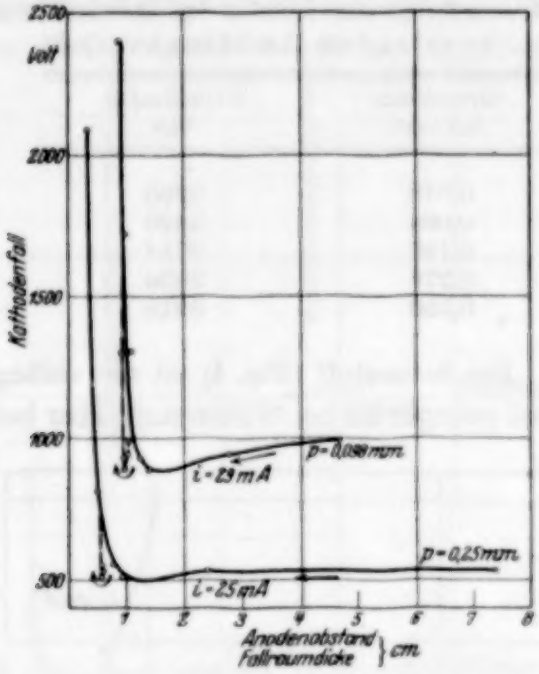


Fig. 4.

Sauerstoff. Abhängigkeit des Kathodenfalles und der Fallraumdicke vom Abstand der Anode bei konstantem Strom und Druck.

——— Anodenabstand. — — — Fallraumdicke.

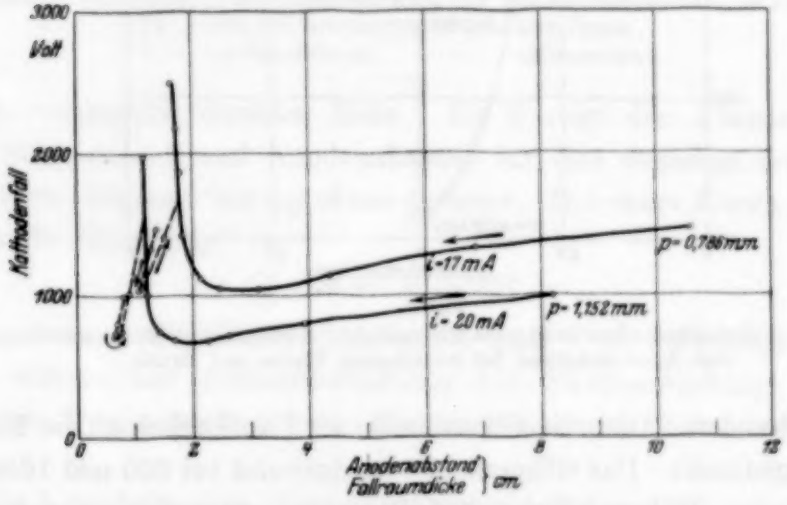


Fig. 5.

Helium. Abhängigkeit des Kathodenfalles und der Fallraumdicke vom Abstand der Anode bei konstantem Strom und Druck.

——— Anodenabstand. — — — Fallraumdicke.

von vornherein von der Kathode weg. Es ist bemerkenswert, daß die tieferen Teile des Glimmlichtes bei diesem Druck hellrosa leuchten, während sie bei den geringeren Drucken ein fahlgelbgrünliches Licht haben. Dieses

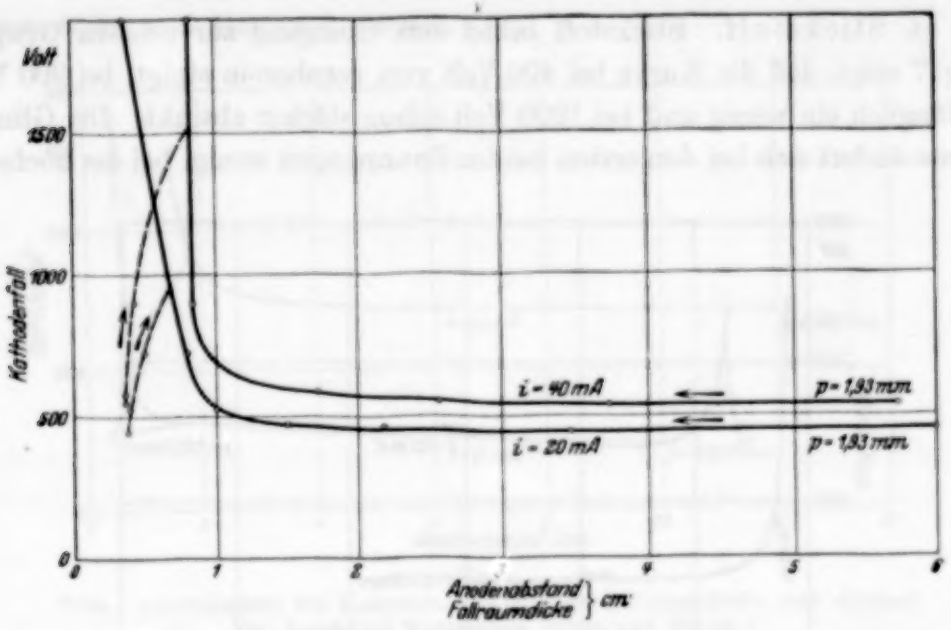


Fig. 6.

Helium. Abhängigkeit des Kathodenfalles und der Fallraumdicke vom Abstand der Anode bei konstantem Strom und Druck.
——— Anodenabstand. — — — Fallraumdicke.

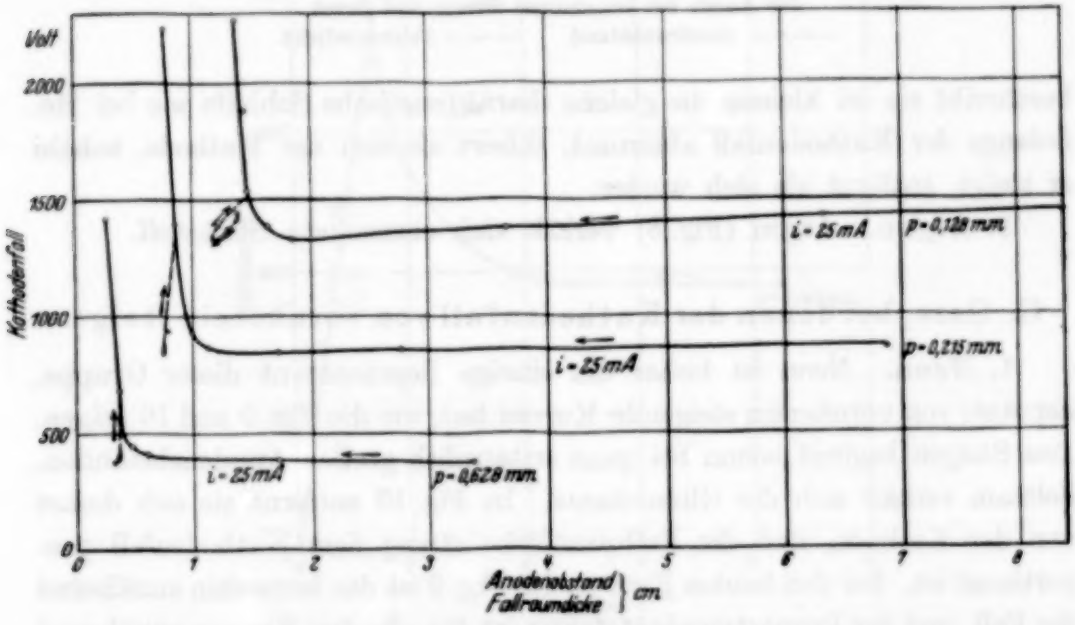


Fig. 7.

Stickstoff. Abhängigkeit des Kathodenfalles und der Fallraumdicke vom Abstand der Anode bei konstantem Strom und Druck.
——— Anodenabstand. — — — Fallraumdicke.

Hellrosaleuchten beginnt unter starker Spannungsabnahme erst einige Sekunden nach dem Einschalten sich auszubilden. Vielleicht hängt die dadurch bedingte Änderung der Entladungsart mit der Änderung der Kurvenform zusammen.

4. Stickstoff. Stickstoff bildet den Übergang zur zweiten Gruppe. Fig. 7 zeigt, daß die Kurve bei 400 Volt von vornherein steigt, bei 900 Volt anfänglich ein wenig und bei 1200 Volt schon stärker absinkt. Die Glimmkante ändert sich bei den ersten beiden Spannungen wenig, bei der höchsten

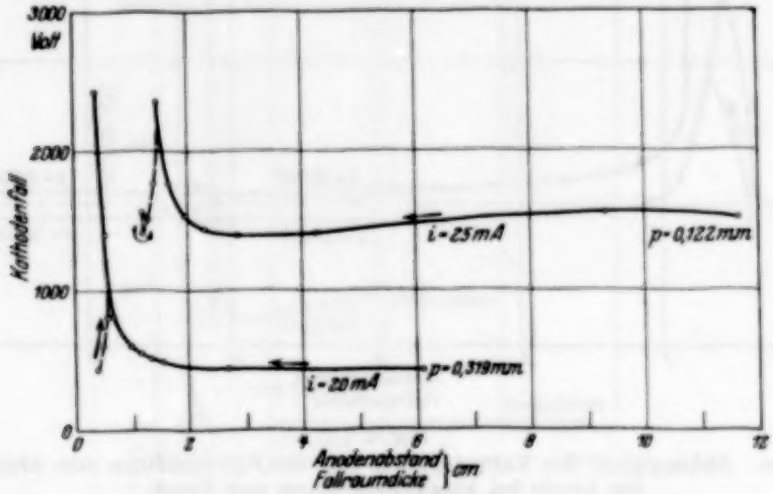


Fig. 8.
Argon. Abhängigkeit des Kathodenfalles und der Fallraumdicke vom Abstand der Anode bei konstantem Strom und Druck.
——— Anodenabstand. — — — Fallraumdicke.

beschreibt sie im kleinen die gleiche charakteristische Schleife wie bei He. Solange der Kathodenfall abnimmt, nähert sie sich der Kathode, sobald er steigt, entfernt sie sich wieder.

5. Argon. Argon (Fig. 8) verhält sich ebenso wie Stickstoff.

II. Gase, bei denen der Kathodenfall von vornherein steigt.

1. Neon. Neon ist bisher der einzige Repräsentant dieser Gruppe, der stets von vornherein steigende Kurven hat, wie die Fig. 9 und 10 zeigen. Das Steigen beginnt schon bei ganz erstaunlich großen Anodenabständen. Seltsam verhält sich die Glimmkante. In Fig. 10 entfernt sie sich derart von der Kathode, daß die Fallraumdicke streng dem Kathodenfall proportional ist. Bei den beiden Kurven der Fig. 9 ist das immerhin annähernd der Fall, und der Proportionalitätsfaktor ist für alle drei Kurven annähernd derselbe. Diese auffällige Erscheinung führte zu einer direkten Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Kathodenfall im behinderten Gebiet

und zugehöriger Fallraumdicke für eine Anzahl verschiedener Stromstärken und Gasdrucke. Dabei ergab sich ausnahmslos strenge Proportionalität zwischen beiden Größen, für die Fig. 11 ein Beispiel gibt. Die Tabelle 2 gibt die Abhängigkeit des Proportionalitätskoeffizienten $d/V = c$ von Stromstärke und Gasdruck wieder.

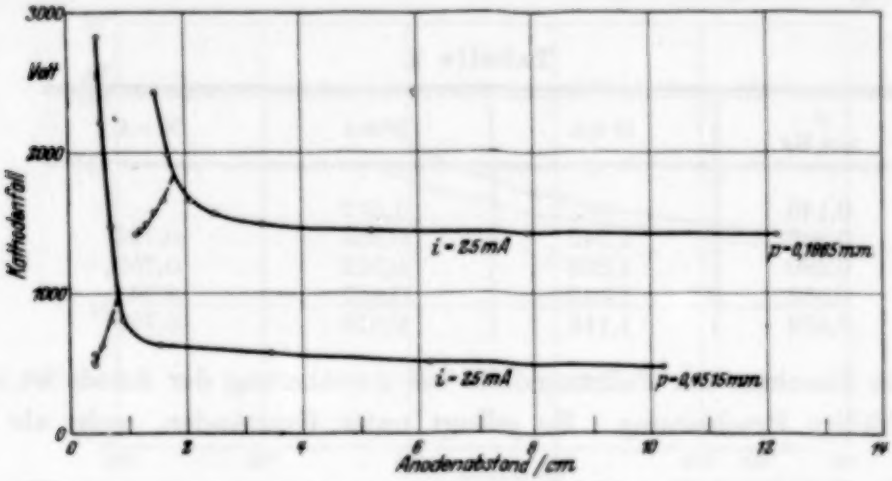


Fig. 9.

Neon. Abhängigkeit des Kathodenfalles und der Fallraumdicke vom Abstand der Anode bei konstantem Strom und Druck.
——— Anodenabstand. — — — Fallraumdicke.

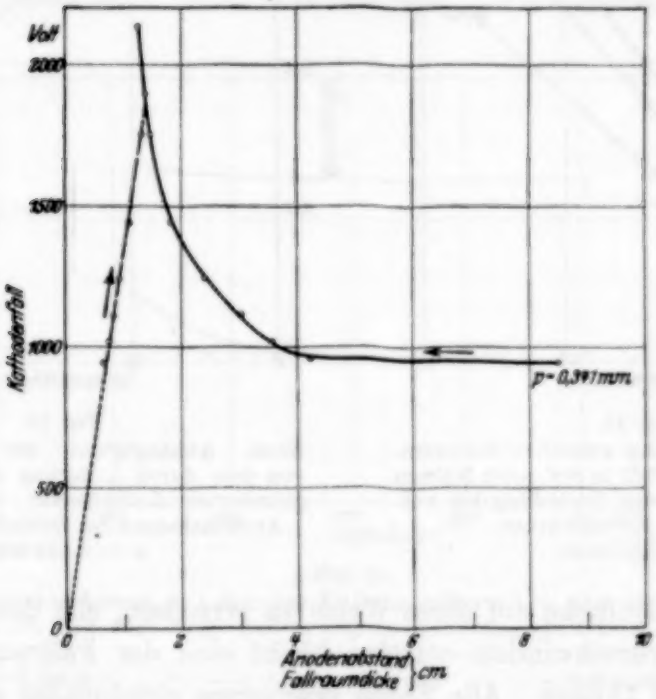


Fig. 10.

Neon. Abhängigkeit des Kathodenfalles und der Fallraumdicke vom Abstand der Anode bei konstantem Strom und Druck.
——— Anodenabstand. — — — Fallraumdicke.

Die Tabelle 2 zeigt, daß c sowohl mit steigernder Stromstärke als auch mit steigendem Gasdruck etwas abnimmt. Wird dagegen im Behinderungsgebiet der Entladung der Kathodenfall bei konstantem Anodenabstand durch Änderung der Stromstärke variiert, so nimmt die Fallraumdicke mit steigendem Kathodenfall ab wie bei der gewöhnlichen, nicht behinderten Entladung, wie Fig. 12 zeigt.

Tabelle 2.

p mm Hg	10 mA	20 mA	30 mA
0,140	—	1,017	—
0,209	1,242	0,952	0,793
0,280	1,209	0,912	0,753
0,352	1,143	0,847	0,741
0,432	1,115	0,818	0,707

Diese Zunahme der Fallraumdicke bei Annäherung der Anode ist eine sehr auffällige Erscheinung. Es gelingt unter Umständen, mehr als die

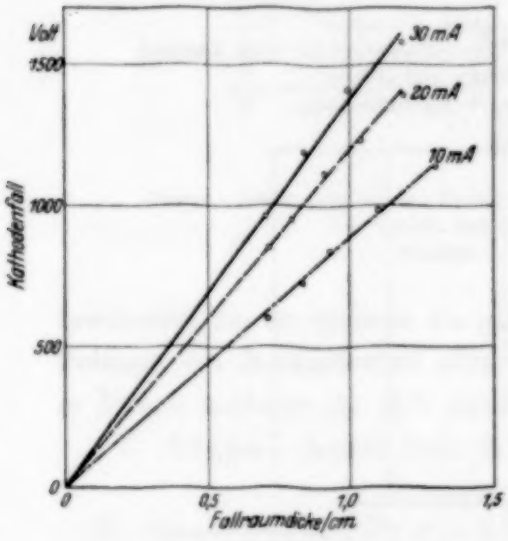


Fig. 11.
Neon. Zusammenhang zwischen Fallraumdicke und Kathodenfall in der durch Nähern der Anode behinderten Entladung bei verschiedenen Stromstärken.
$p = 0{,}352$ mm.

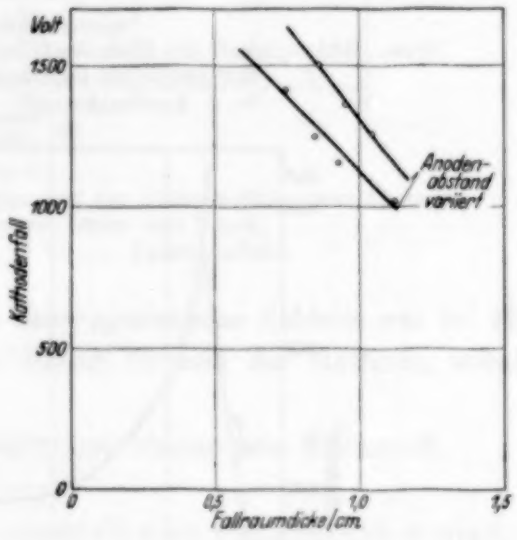


Fig. 12.
Neon. Abhängigkeit der Fallraumdicke von dem durch Änderung der Stromstärke geänderten Kathodenfall bei konstantem Anodenabstand im Behinderungsgebiet.
$p = 0{,}432$ mm.

doppelte Fallraumdicke auf diese Weise zu erreichen, ehe das Glimmlicht in der Anode verschwindet. Dabei bleibt sich der Fallraum in seinen einzelnen Teilen ähnlich. Alle Zonen erscheinen gleichmäßig gestreckt.

Die Erscheinungen in Neon sind sehr empfindlich gegen Spuren von Verunreinigungen.

B. Zweite Versuchsreihe.

Beginn des Anstiegs des Kathodenfalles in Abhängigkeit vom Kathodenfall in verschiedenen Gasen und bei verschiedenen Gasdrucken.

Die zweite Reihe der Versuche bestand in der Feststellung, bei welchem Anodenabstand der Kathodenfall bei Annäherung der Anode um 1%

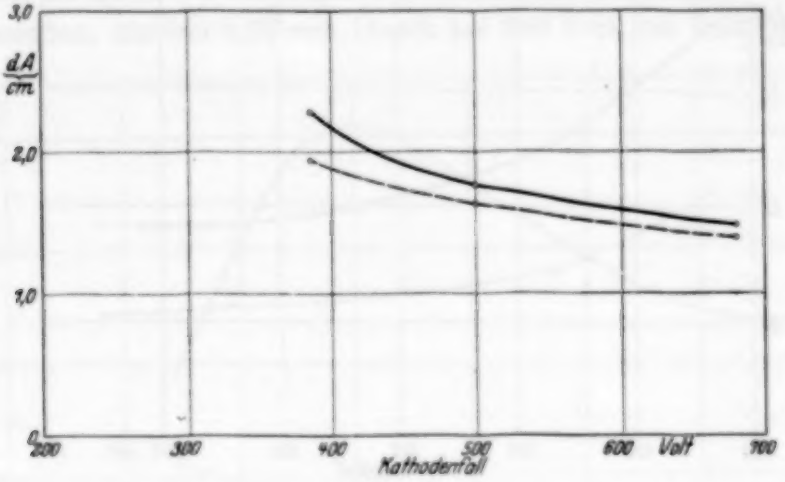


Fig. 13.

Wasserstoff. Anodenabstand, bei dem der Kathodenfall um 1 % über den Mindestwert gestiegen ist, und zugehörige Fallraumdicke in Abhängigkeit vom Kathodenfall bei konstantem Gasdruck.

$p = 0{,}3082$ mm. ——— Anodenabstand. – – – Fallraumdicke.

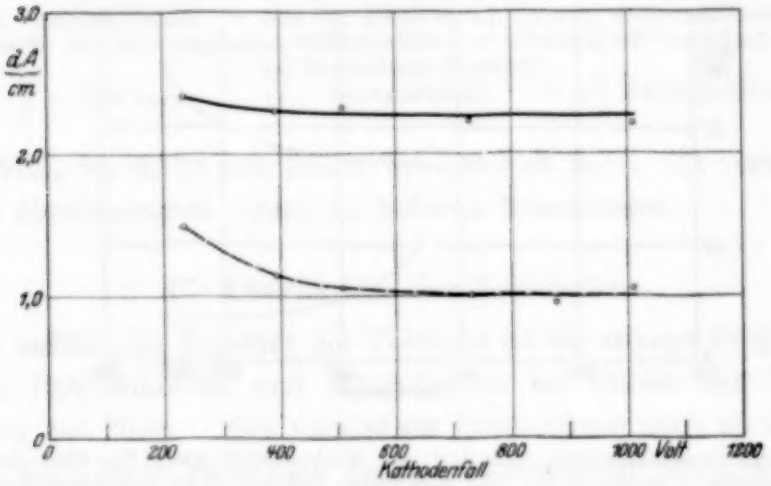


Fig. 14.

Helium. Anodenabstand, bei dem der Kathodenfall um 1 % über den Mindestwert gestiegen ist, und zugehörige Fallraumdicke in Abhängigkeit vom Kathodenfall bei konstantem Gasdruck.

$p = 0{,}786$ mm. ——— Anodenabstand. – – – Fallraumdicke.

über den niedrigsten Kathodenfallwert gestiegen war. Naturgemäß ist dieser Abstand bei Gasen, bei denen der Kathodenfall anfänglich fällt und

dann erst ansteigt, viel geringer als bei denen, bei denen er von vornherein steigt.

Es würde zu weit führen, diese Kurven für alle Gase und Drucke wiederzugeben. Es seien nur einige typische Beispiele herausgegriffen. Fig. 13 zeigt die Kurve für Wasserstoff, und zwar ist die ausgezogene Kurve

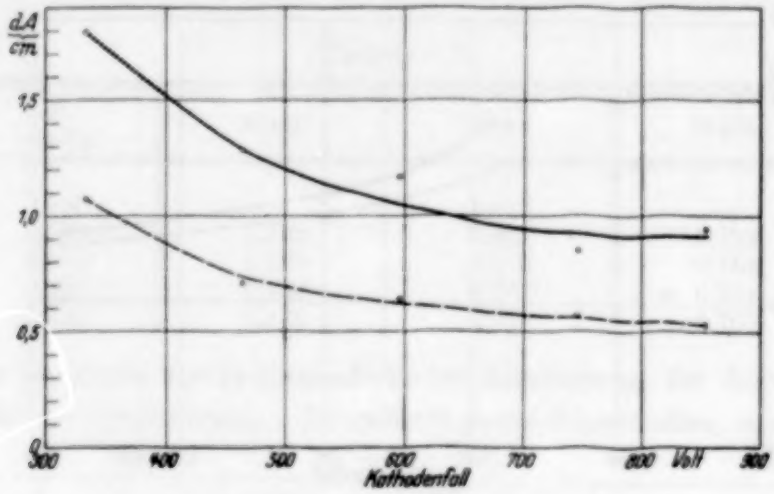


Fig. 15.

Stickstoff. Anodenabstand, bei dem der Kathodenfall um 1 % über den Mindestwert gestiegen ist, und zugehörige Fallraumdicke in Abhängigkeit vom Kathodenfall bei konstantem Gasdruck.

$p = 0{,}313$ mm. ——— Anodenabstand. – – – Fallraumdicke.

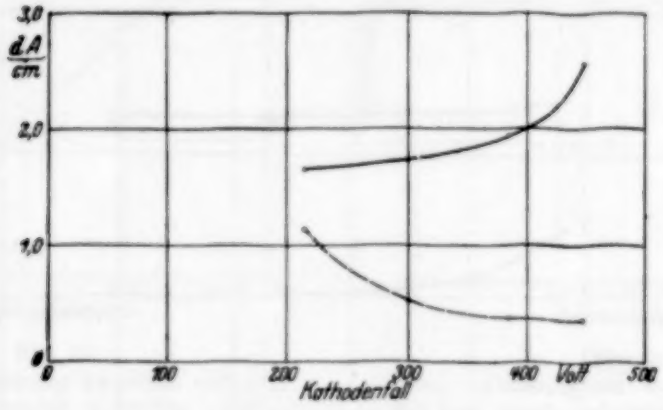


Fig. 16.

Argon. Anodenabstand, bei dem der Kathodenfall um 1 % über den Mindestwert gestiegen ist, und zugehörige Fallraumdicke in Abhängigkeit vom Kathodenfall bei konstantem Gasdruck.

$p = 0{,}3485$ mm. ——— Anodenabstand. – – – Fallraumdicke.

ebenso wie in den folgenden Figuren der Anodenabstand, die gestrichelte die Glimmkante. Der Kathodenfall wurde durch die Stromdichte variiert. Bei Sauerstoff verlaufen die Kurven ganz ähnlich und bieten nichts Neues. Bei Helium (Fig. 14) beginnt der Anstieg schon bei wesentlich größeren

Anodenabständen als bei H_2 und O_2. Das gleiche gilt für N_2 (Fig. 15). Argon (Fig. 16) wird um so empfindlicher gegen die Anodenannäherung, je höher der Kathodenfall ist. Sehr eigentümlich verläuft die Kurve bei Neon (Fig. 17). Sie wurde wiederholt mit immer neuen Gasfüllungen und unter Variation der Versuchsbedingungen aufgenommen. Es ergab sich aber immer die gleiche Kurve. Hier ist also ein Maximum der Empfindlichkeit vorhanden, das bei 0,57 mm Druck bei 380 Volt, bei 0,229 mm Druck

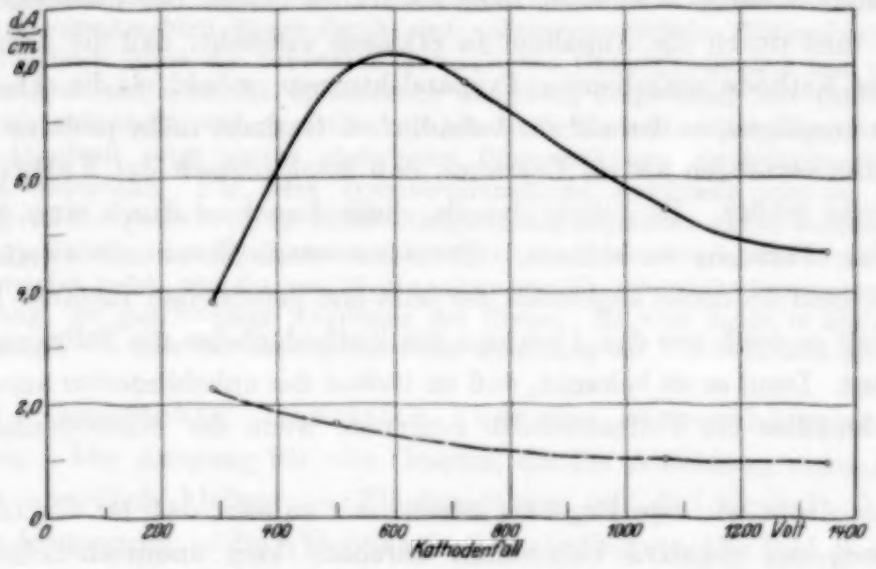


Fig. 17.
Neon. Anodenabstand, bei dem der Kathodenfall um 1 % über den Mindestwert gestiegen ist, und zugehörige Fallraumdicke in Abhängigkeit vom Kathodenfall bei konstantem Gasdruck.
$p = 0{,}291$ mm. ——— Anodenabstand. — — — Fallraumdicke.

bei 600 Volt, bei 0,178 mm Druck bei 750 Volt liegt. Es verschiebt sich also mit abnehmendem Druck zu höheren Spannungen.

C. Diskussion der Ergebnisse.

Das auffälligste Ergebnis der Versuche ist die strenge Proportionalität zwischen Fallraumdicke und Kathodenfall im Gebiet der behinderten Entladung bei Neon. Man kann diese Erscheinung auch so ausdrücken: Wird bei Neon durch Nähern der Anode bei konstantem Strom die Spannung erhöht, so reguliert sich die Fallraumdicke so ein, daß die Feldstärke im Fallraum konstant bleibt. Es soll hier keine theoretische Erklärung dieser Erscheinung versucht, sondern nur darauf hingewiesen werden, daß in einem anderen Gebiete der Glimmentladung das gleiche erstaunlich einfache Gesetz gilt: Wird im Gebiet des normalen Kathodenfalles der Kathodenfall durch Änderung des Kathodenmaterials geändert, so ist ebenfalls die

Fallraumdicke dem Kathodenfall proportional, die Feldstärke im Fallraum also konstant. Gegen die hier gefundene Gesetzmäßigkeit besteht jedoch der Unterschied, daß diese hier nur gilt, wenn die Stromdichte konstant gehalten wird, während bei Änderung des normalen Kathodenfalles durch Änderung des Kathodenmaterials die Stromdichte nicht konstant bleibt, sondern um so größer wird, je kleiner der Kathodenfall ist.

Die Erscheinung, daß in einigen Gasen der Kathodenfall bei Annäherung der Anode zunächst abnimmt, habe ich früher bereits bei Wasserstoff gefunden und durch die Annahme zu erklären versucht, daß die schnellen, von der Kathode ausgehenden Primärelektronen, sobald sie die Anode zu treffen vermögen, in der auf ihr befindlichen Gashaut mehr positive Ionen zu bilden vermögen als im Gasraum, daß infolgedessen der Kathodenfall abnehmen müßte. Es gelang damals, diese Annahme durch eine Anzahl kritischer Versuche zu stützen. Trotzdem erscheint es mir zweifelhaft, ob sich diese Annahme angesichts der jetzt erst gefundenen Tatsache halten läßt, daß zugleich mit der Abnahme des Kathodenfalles die Fallraumdicke abnimmt. Denn es ist bekannt, daß im Gebiet des unbehinderten anomalen Kathodenfalles die Fallraumdicke zunimmt, wenn der Kathodenfall abnimmt.

Das dritte wichtige Ergebnis scheint mir zu sein, daß für die Glimmentladung das negative Glimmlicht durchaus kein unentbehrlicher Bestandteil ist, daß also bei hinreichendem Kathodenfall bereits im Fallraum diejenige Menge positiver Ionen erzeugt werden kann, die zur Aufrechterhaltung der Entladung nötig ist.

Die optische Abbildung eines endlichen Ebenenstückes durch eine Umdrehungsfolge.

Von **H. Boegehold** und **M. Herzberger** in Jena.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Januar 1930.)

Die Arbeit behandelt, vom Eikonal ausgehend, verschiedene Arten der Abbildung einer achsensenkrechten Ebene durch eine achsensymmetrische Flächenfolge. Der erste Abschnitt leitet die bekannten Brunsischen Grundgleichungen neu ab. Im zweiten Abschnitt wird die aplanatische Abbildung besprochen, ihre Differentialgleichung aufgestellt, und es werden die bekannten Kosinusgesetze abgeleitet. Der dritte Abschnitt setzt voraus, daß jedem Dingpunkt eine rotationssymmetrische Kaustik entspricht. Für diese symmetroplanatische Abbildung wird in Weiterführung von Boegehold (2) die Differentialgleichung abgeleitet, und es werden die zugehörigen Relationen in Kosinusform aufgestellt. Die symmetroplanatische Abbildung gewährleistet nicht, wie die von M. Herzberger (6) behandelte homöoplanatische Abbildung, die gleichmäßige Abbildung der Ebene. Es wird daher in Abschnitt 4 gezeigt, wie sich die homöoplanatische Abbildung als Sonderfall einordnet.

1. Geschichte, Überblick über das eingeschlagene Verfahren. Der Ausgang für alle Gesetze, die die Abbildung eines — zunächst unendlich kleinen — Flächenstückes mit der eines Punktes in Verbindung setzen, ist die Ableitung der Sinusbedingung (1873/74, E. Abbe, H. Helmholtz) für die scharfe Abbildung eines Flächen- oder, was auf dasselbe hinauskommt, eines Linienstückchens senkrecht zur Achse einer Umdrehungsfolge. Erst 46 Jahre später stellten E. Lihotzky* (9) und F. Staeble (11) nahezu gleichzeitig, aber unabhängig voneinander die Bedingung dafür auf, daß ein solches Flächen- (Linien-) stückchen nicht scharf, aber doch gleichmäßig abgebildet wird; d. h. sie verallgemeinerten die Abbesche Regel auf den Fall, daß schon in der Achse die sphärische Abweichung nicht gehoben ist (nach Staeble: Isoplanasiebedingung).

Inzwischen waren von M. Thiesen (12) 1892 und H. Bruns (3) 1895 Bedingungen aufgestellt worden, die sich nicht auf Umdrehungsfolgen beschränkten und außerdem auf endlich ausgedehnte Flächen bezogen, jedoch scharfe Abbildung verlangten. Wo keine ausgezeichnete Achsenrichtung vorhanden ist, müssen in die Beziehungen die Winkel zwischen den Strahlen und Linienrichtungen auf den Ding- und Bildflächen eingehen; infolgedessen erhalten die Bedingungen nicht Sinus-, sondern Kosinusform. Thiesen fordert eine verzeichnungsfreie Abbildung einer Ebene auf eine

* Die in Klammern stehenden Zahlen deuten auf das Quellenverzeichnis am Ende der Arbeit hin.

Ebene, Bruns behandelt die Abbildung beliebiger Flächen mit beliebiger Verzeichnung. Beide gehen von Funktionen aus, die die Abbildung kennzeichnen (Charakteristik bei Thiesen, Eikonale bei Bruns).

Die Kosinusform gilt bekanntlich nicht nur für die Abbildung von Flächen-, sondern schon von Linienstückchen. Rückschlüsse auf die Abbildung von Flächen- und Raumteilchen hat H. Boegehold (1) 1924 gezogen.

E. Lihotzky und M. Herzberger suchten 1927/28 die Bedingung dafür aufzustellen, daß bei einer Umdrehungsfolge, wenn sphärische Abweichung vorhanden ist, ein endliches Flächenstück gleichmäßig abgebildet wird. Sie erhielten eine Bedingung ähnlichen Baues wie die Isoplanasiebedingung, die sie als Homöoplanasiebedingung bezeichneten (siehe Abschnitt 4); die Gesetze, die aus dieser Bedingung folgen, wurden von M. Herzberger (6) näher auseinandergesetzt. Irrtümlich nahmen die Verfasser an, daß die homöoplanatische Abbildung die einzige sei, bei der jedem Dingpunkt eine symmetrische Kaustik entspricht.

H. Boegehold (2) wies den Schlußfehler nach und stellte eine Form für die allgemeinste Abbildung dieser Art auf. Sie soll im folgenden symmetroplanatische Abbildung genannt werden (Abschnitt 3). Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die Gesetze der scharfen (aplanatischen, abweichungsfreien), homöoplanatischen und symmetroplanatischen Abbildung einer im endlichen gelegenen Ebene möglichst einfach abzuleiten. Die Abhandlung beschränkt sich also auf Umdrehungsfolgen (achsensymmetrische Systeme), sie nimmt als Dingfläche ein achsensenkrechtes Ebenenstück von beliebiger Ausdehnung und selbstverständlich auch eine endliche Öffnung der abbildenden Bündel an. Wir setzen voraus, daß keine der brechenden Flächen mit einem singulären Punkte wirkt und schließen streifenden Ein- und Austritt aus.

Als Mittel zur Untersuchung soll eins der Brunsischen Eikonale dienen. Man wähle (zunächst ohne Annahme von Symmetrieeigenschaften) in Ding- und Bildraum je ein rechtwinkliges Koordinatensystem (x, y, z; x', y', z'). Ein Strahl ist ding- und bildseitig durch je vier Koordinaten festgelegt, etwa durch die Koordinaten des Durchstoßpunktes mit der Ebene $z = 0$ und durch die Richtungskosinus mit der X- und Y-Achse. Diese Größen seien dingseitig mit $x_0, y_0; \xi, \eta$, bildseitig mit $x_0', y_0'; \xi', \eta'$ bezeichnet. Ebenso seien die Brechungsverhältnisse n und n' genannt. Die Eikonale sind nun unter obiger Voraussetzung stetige und stetig differentiierbare Funktionen von zwei ding- und zwei bildseitigen Koordinaten. Wie F. Klein (8) 1901 zuerst gezeigt hat, sind es Lichtwege.

Wir beschränken uns, wie schon oben gesagt, auf die Abbildung einer im endlichen gelegenen Ebene. Dann kommt man zu den einfachsten Beziehungen mit Hilfe des gemischten Eikonals W, einer Funktion von x_0, y_0, ξ', η', und zwar des Lichtweges vom dingseitigen Schnittpunkt des Strahles mit der X, Y-Ebene bis zum bildseitigen Fußpunkt des Lotes vom bildseitigen Koordinatenanfang. — Durch jedes Eikonal sind die vier übrigen Koordinaten nach Bruns in einfacher Weise durch Differentialquotienten bestimmt. Die Gleichungen, die ξ, η, x_0', y_0' aus W ableiten, sollen hier mit Hilfe eines neuerdings von M. Herzberger (7) angegebenen allgemeinen Satzes abgeleitet werden. Dieser Satz lautet in vektorieller Schreibweise:

Dem Strahle $\mathfrak{a} + \lambda \mathfrak{s}$ entspreche bildseitig $\mathfrak{a}' + \mu' \mathfrak{s}'$. Hier sind $\mathfrak{s}$, $\mathfrak{s}'$ Einheitsvektoren, die Vektoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{a}'$ bestimmen beliebige Punkte des Strahles; λ, μ' durchlaufen alle Werte von $-\infty$ bis $+\infty$. Dann besteht für zwei benachbarte Strahlen die Gleichung

$$n' \mathfrak{s}' d\mathfrak{a}' - n \mathfrak{s} d\mathfrak{a} = dE, \tag{1}$$

wobei E der Lichtweg zwischen $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{a}'$ ist.

Wählen wir nun als Funktion E das gemischte Eikonal W, d. h. sei $\mathfrak{a}$ der Vektor vom dingseitigen Koordinatenanfangspunkt bis zum Durchstoßungspunkt des Strahles mit der Dingebene, $\mathfrak{a}'$ der Vektor vom bildseitigen Koordinatenanfangspunkt bis zum Fußpunkt des Lotes auf den Strahl, so wird

$$\mathfrak{a}' \mathfrak{s}' = 0, \quad \text{also} \quad \mathfrak{s}' d\mathfrak{a}' = -\mathfrak{a}' d\mathfrak{s}'. \tag{2}$$

Ferner ist

$$\mathfrak{s}'^2 = 1, \quad \text{also} \quad \mathfrak{s}' d\mathfrak{s}' = 0. \tag{3}$$

Ist der Durchstoßpunkt mit der X', Y'-Ebene durch den Vektor $\mathfrak{b}'$ bestimmt, so hat man als Folge von (3)

$$\mathfrak{s}' d\mathfrak{a}' = -\mathfrak{a}' d\mathfrak{s}' = -\mathfrak{b}' d\mathfrak{s}'. \tag{4}$$

Danach erhalten wir aus (1)

$$n' \mathfrak{b}' d\mathfrak{s}' + n \mathfrak{s} d\mathfrak{a} + dW = 0, \tag{5}$$

wofür man schreiben kann:

$$n' x_0' d\xi' + n' y_0' d\eta' + n \xi dx_0 + n \eta dy_0 + dW = 0, \tag{6}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial x_0} &= -n\xi, \quad \frac{\partial W}{\partial \xi'} = -n' x_0', \\ \frac{\partial W}{\partial y_0} &= -n\eta, \quad \frac{\partial W}{\partial \eta'} = -n' y_0'. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Aus den Gleichungen (7) kann sofort geschlossen werden, daß die Ebene $z = 0$ dann abweichungsfrei auf $z' = 0$ abgebildet wird, wenn $\frac{\partial W}{\partial \xi'}$ und $\frac{\partial W}{\partial \eta'}$ von ξ' und η' unabhängig sind (Bruns). Wir nehmen nun eine achsensymmetrische Folge an und legen die Z-Achsen in die Umdrehungsachse. Dann kann man mit T. Smith (10) die schon von Hamilton abgeleitete Tatsache benutzen, daß W nur von

$$a = x_0^2 + y_0^2, \quad b = 2(x_0\xi' + y_0\eta'), \quad c = \xi'^2 + \eta'^2 \tag{8}$$

abhängt. Nennt man die Ableitungen von W nach diesen Größen W_a, W_b, W_c, so kann man statt (7) schreiben:

$$\left.\begin{aligned} n\xi &= -2(W_a x_0 + W_b \xi'), \quad n\eta = -2(W_a y_0 + W_b \eta'), \\ n' x_0' &= -2(W_b x_0 + W_c \xi'), \quad n' y_0' = -2(W_b y_0 + W_c \eta'). \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Von diesen Gleichungen werden wir bei unseren weiteren Ableitungen ausgehen; es sei noch darauf hingewiesen, daß c dimensionslos, b eine Länge, a das Quadrat einer solchen ist.

2. Die abweichungsfreie (aplanatische) Abbildung. a) Die abzubildende Ebene sei die Ebene $z = 0$. Aus (9) folgt für $x_0 = y_0 = 0$ oder $a = b = 0$

$$n' x_0' = -2 W_c^0 \xi', \quad n' y_0' = -2 W_c^0 \eta'. \tag{10}$$

wo W_c (für $a = b = 0$) $= W_c^0$ gesetzt ist. Soll die Ebene $z' = 0$ das Gaußische Bild der Ebene $z = 0$ sein, so muß

$$W_c^0 \text{ (für } c = 0) = 0 \tag{11}$$

sein. Ist aber $W_c^0 \equiv 0$ (für alle c Null), so wird der Nullpunkt abweichungsfrei auf den Nullpunkt abgebildet.

b) Weiter folgt aus (9) bei obiger Wahl der bildseitigen Koordinaten und bei entsprechender Bezeichnung

$$\beta' = \left(\frac{x_0'}{x_0}\right)_{c=0} = \left(\frac{y_0'}{y_0}\right)_{c=0} = -\left(\frac{2 W_b'}{n'}\right)_{c=0}. \tag{12}$$

Für $a = b = 0$ erhält man daraus die Gaußische Vergrößerung β_0'

$$\beta_0' = \lim_{a=b=0} \beta' = -\left(\frac{2 W_b^0}{n'}\right)_{c=0}. \tag{13}$$

Ist aber $W_c^0 \equiv 0$, so wird für beliebiges c

$$\lim_{a=b=0} \frac{x_0'}{x_0} = \lim_{a=b=0} \frac{y_0'}{y_0} = -\frac{2 W_b^0}{n'}. \tag{14}$$

Die scharfe Abbildung eines achsensenkrechten Ebenenstückchens verlangt also die Bedingungen

$$\left.\begin{aligned} W_c^0 &\equiv 0, \\ W_b^0 &\equiv \text{const} = -\frac{n'\beta_0'}{2}; \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

wie weit sie hinreichend sind, bedarf einer besonderen Untersuchung.

Andererseits folgt aus den ersten Gleichungen (9) für $x_0 = y_0 = 0$

$$n\xi^0 = -2\,W_b^0\xi'^0, \quad n\eta^0 = -2\,W_b^0\eta'^0. \tag{16}$$

Dann gilt bei der in der Optik üblichen Vorzeichenwahl für die Winkel $-u$ und $-u'$ mit der Achse

$$n \sin u = -2\,W_b^0 \sin u'. \tag{16a}$$

Stellt man diese Gleichung mit (14) zusammen, so erhält man die Abbesche Sinusbedingung.

c) Für $W_c \equiv 0$ folgt weiter aus (9)

$$\left.\begin{aligned} n'x_0' &= -2\,W_b x_0, \\ n'y_0' &= -2\,W_b y_0. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Es wird also die Ebene $z = 0$ abweichungsfrei auf $z' = 0$ abgebildet, wenn

$$\left.\begin{aligned} &W_c \equiv 0, \\ &W_b \text{ eine reine Funktion von } a \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

ist (W_b unabhängig von b, c). Ist $W_b = \text{const}$, so ist die Abbildung ähnlich.

d) Es soll nun die Bedingung abgeleitet werden, daß die Ebene $z = 0$ nicht auf eine Ebene, aber auf eine achsensymmetrische Fläche $f(x^*, y^*, z^*) = 0$ scharf abgebildet wird. Dann müssen x^*, y^*, z^* sich als Funktionen von a allein darstellen lassen.

Die Gleichungen eines Strahles auf der Bildseite sind

$$\left.\begin{aligned} x' &= x_0' + z'\frac{\xi'}{\sqrt{1-c}}, \\ y' &= y_0' + z'\frac{\eta'}{\sqrt{1-c}}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Setzt man hierin aus (9) ein, so hat man:

$$\left.\begin{aligned} n'x' &= -2\,W_b x_0 - 2\,W_c\xi' + n'z'\frac{\xi'}{\sqrt{1-c}}, \\ n'y' &= -2\,W_b y_0 - 2\,W_c\eta' + n'z'\frac{\eta'}{\sqrt{1-c}}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Die Bedingung, daß alle von $x_0, y_0, 0$ kommenden Strahlen durch x^*, y^*, z^* gehen, erhält man, wenn man in (14) x', y', z' durch x^*, y^*, z^* ersetzt. Es müssen dann ξ', η' herausfallen und das Verhältnis $x^* : x_0$ darf nur von a abhängen. Dies gibt die Bedingungen

$$W_c = \frac{n' z^*}{2\sqrt{1-c}} \tag{21}$$

und

$$W_b = f(a) \tag{22}$$

(es ist zu beachten, daß auch z^* eine bloße Funktion von a ist).

Setzen wir die Entfernung des Bildpunktes von der Achse

$$\sqrt{x^{*2} + y^{*2}} = \varrho'(a), \tag{23}$$

so wird

$$\frac{y^*}{y_0} = \frac{x^*}{x_0} = -\frac{2 W_b}{n'} = \frac{\varrho'(a)}{\sqrt{a}}; \tag{24}$$

aus (24) folgt dann:

$$W_b = -\frac{n' \varrho'(a)}{2\sqrt{a}}. \tag{25}$$

Die Integration der Differentialgleichungen (21) und (22) liefert

$$W = -\frac{n' \varrho'(a)}{2\sqrt{a}} b - n' z^* \sqrt{1-c} + E(a), \tag{26}$$

wo $E(a)$ eine willkürliche, aber mit ihrer Ableitung stetige Funktion von a ist.

Bei der Herleitung von W sind nur die beiden letzten Gleichungen (9) benutzt worden.

e) Setzt man die Funktion W in die beiden ersten Gleichungen (9) ein, so bekommt man für die abweichungsfreie Abbildung Bedingungen in Kosinusform. Ohne Beeinträchtigung der Allgemeinheit können wir den Dingpunkt in der Ebene $y = 0$ annehmen, dann ist

$$x_0 = \sqrt{a}, \quad y_0 = 0, \quad \xi' = \frac{b}{2\sqrt{a}}; \quad x^* = \varrho', \quad y^* = 0, \tag{27}$$

und daher wird aus den beiden ersten Gleichungen von (9) wegen

$$W_{\sqrt{a}} = 2\sqrt{a}\, W_a \tag{28}$$

$$n\xi = -W_{\sqrt{a}} + \frac{n' \varrho'}{2a} b, \quad n\eta = \frac{n' \varrho' \eta'}{\sqrt{a}}, \tag{29}$$

oder wegen (26)

$$n\xi = \frac{n' \varrho'_{\sqrt{a}}}{2\sqrt{a}} b + n' z^*_{\sqrt{a}} \sqrt{1-c} - E_{\sqrt{a}}. \tag{30}$$

Es seien nun auf der Dingseite ε_m und ε_s die Winkel, die der Strahl mit der X- und Y-Richtung bildet, auf der Bildseite ε_m' und ε_s' die Winkel des Strahles mit der meridionalen und der sagittalen Bildkurve. Die meridionale Bildkurve, das Bild der X-Achse, ist bekanntlich der Schnitt der Bildfläche mit der Meridianebene, die sagittale Bildkurve der dazu senkrechte Parallelkreis, der im Schnittpunkt mit der Meridianebene die Y'-Richtung berührt. Ferner seien β_m' und β_s' die Vergrößerung eines meridionalen und eines sagittalen Linienstückchens. Es ist dann

$$\left.\begin{aligned} &\cos\varepsilon_m = \xi, \quad \cos\varepsilon_s = \eta, \\ &\cos\varepsilon_m' = \xi' \frac{dx^*}{\sqrt{dx^{*2} + dz^{*2}}} + \sqrt{1-c}\,\frac{dz^*}{\sqrt{dx^{*2} + dz^{*2}}}, \\ &\cos\varepsilon_s' = \eta', \\ &\beta_m' = \frac{\sqrt{dx^{*2} + dz^{*2}}}{d\sqrt{a}}, \quad \beta_s' = \frac{\varrho'}{\sqrt{a}}. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Also mit Hilfe von (27)

$$\left.\begin{aligned} &\beta_m' \cos\varepsilon_m' = \varrho'_{\sqrt{a}}\,\frac{b}{2\sqrt{a}} + z^*_{\sqrt{a}}\sqrt{1-c}, \\ &\beta_s' \cos\varepsilon_s' = \frac{\varrho'}{\sqrt{a}}\,\eta'. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Die Verbindung von (29) und (30) mit (31) und (32) liefert

$$\left.\begin{aligned} n'\beta_m' \cos\varepsilon_m' - n\cos\varepsilon_m &= E_{\sqrt{a}}, \\ n'\beta_s' \cos\varepsilon_s' - n\cos\varepsilon_s &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Dies ist ein Sonderfall der bekannten Kosinusbedingung.

Für den Grenzfall $a = 0$ geht (33) in die Sinusbedingung über. Für $a = 0$ ist nämlich wegen der Stetigkeit der ersten Ableitung von E

$$E_{\sqrt{a}} = 2\sqrt{a}\,E_a = 0, \tag{34}$$

der Winkel u gegen die Achse ist:

$$\sin^2 u = \cos^2\varepsilon_m + \cos^2\varepsilon_s, \quad \sin^2 u' = \cos^2\varepsilon_m' + \cos^2\varepsilon_s', \tag{35}$$

außerdem ist im Grenzfall

$$\beta_m' = \beta_s' = \beta_0' \tag{36}$$

der Gaußischen Vergrößerung. Dann wird (33) zu

$$n'\beta_0' \sin u' - n\sin u = 0. \tag{37}$$

Aus der Bedeutung von W und (26) folgt übrigens, daß E der Lichtweg zwischen Ding- und Bildpunkt ist.

Die Bildfläche ist eine Ebene, wenn in (26) $z^* = \text{const}$ ist, insbesondere die Ebene $z' = 0$ für $z^* = 0$; wir erhalten den schon am Anfang des Abschnitts besprochenen Fall.

3. Die symmetroplanatische Abbildung. a) Wir nehmen nun an, daß der Achsenpunkt mit beliebiger sphärischer Abweichung behaftet sei. Ihm entspricht bildseitig ein Strahlenbündel, dessen sämtliche Strahlen die Achse schneiden und symmetrisch zu ihr verlaufen. Dann stellen wir die Forderung, daß für außeraxiale Punkte der X, Y-Ebene das bildseitige Strahlenbündel auch eine Symmetrieachse besitzt. Wir bezeichnen

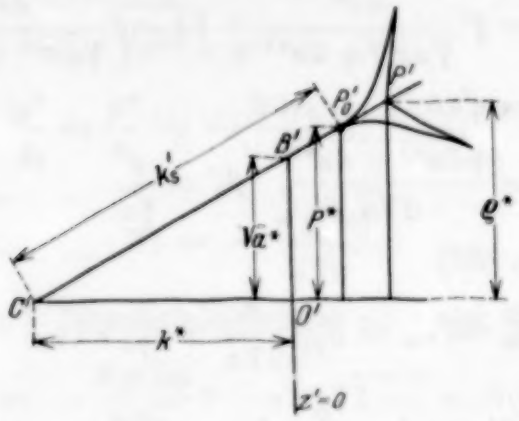


Fig. 1.

Die bildseitige Kaustik bei symmetroplanatischer (um den Hauptstrahl $C'B'P_0'P'$ symmetrischer) Abbildung. $O'B'$ ist die X', Y'-Ebene (im allgemeinen die Gaußische Bildebene), P_0' die Spitze der Kaustik, P' der Schnittpunkt eines beliebigen Strahles mit dem Hauptstrahl. Die Abszisse von P_0 ist im Text mit Z', seine Ordinate mit $\mathcal{P}'$ (in der Abbildung mit $\mathcal{P}^*$) bezeichnet, für P' sind die entsprechenden Strecken z' und ϱ'. Ferner ist $P_0'P' = \Delta'$ (die sphärische Abweichung), $B'P' = \varphi_{H'}$.

diese als Hauptstrahl. Es genügt aber anzunehmen, daß alle Strahlen den Hauptstrahl schneiden; die Symmetrie folgt dann nach einem Satze von M. Herzberger (5) ohne weiteres, wie wir auch erneut bestätigen werden.

Der betrachtete Dingpunkt habe die Koordinaten

$$x_0 = \sqrt{a}\cos\mu, \quad y_0 = \sqrt{a}\sin\mu. \tag{38}$$

Der Haupstrahl muß in der nämlichen Meridianebene liegen. Er bilde mit der Achse den Winkel α' und gehe durch einen beliebigen Punkt $x^* = \varrho^*\cos\mu$, $y^* = \varrho^*\sin\mu$. Seine Gleichungen sind dann bei der in der Optik üblichen Wahl des Vorzeichens:

$$\left.\begin{aligned} x' &= \varrho^*\cos\mu - \Delta'\sin\alpha'\cos\mu, \\ y' &= \varrho^*\sin\mu - \Delta'\sin\alpha'\sin\mu, \\ z' &= z^* + \Delta'\cos\alpha'. \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

Die Gleichungen eines beliebigen Strahles sind durch (20) gegeben. Schneidet er den Hauptstrahl, so müssen (20) und (39) für den Schnittpunkt gleichzeitig erfüllt sein. Dies gibt:

$$\left.\begin{aligned} 2W_b x_0 + 2W_c\xi' &= -n'\varrho^*\cos\mu + n'z^*\frac{\xi'}{\sqrt{1-c}} + n'\Delta'\left(\sin\alpha'\cos\mu + \frac{\xi'}{\sqrt{1-c}}\cos\alpha'\right)\\ 2W_b y_0 + 2W_c\eta' &= -n'\varrho^*\sin\mu + n'z^*\frac{\eta'}{\sqrt{1-c}} + n'\Delta'\left(\sin\alpha'\sin\mu + \frac{\eta'}{\sqrt{1-c}}\cos\alpha'\right). \end{aligned}\right\} \quad (40)$$

Aus (40) erhält man für W_b und W_c, weil wegen (38) $x_0\sin\mu - y_0\cos\mu = 0$ ist:

$$\left.\begin{aligned} 2W_b(x_0\eta' - y_0\xi') &= 2W_b\sqrt{a}(\cos\mu\,\eta' - \sin\mu\,\xi') = -n'\varrho^*(\cos\mu\,\eta' - \sin\mu\,\xi')\\ &\quad + n'\Delta'(\cos\mu\,\eta' - \sin\mu\,\xi)\sin\alpha',\\ 2W_c(x_0\eta' - y_0\xi') &= \frac{n'z^*}{\sqrt{1-c}}(x_0\eta' - y_0\xi') + \frac{n'\Delta'\cos\alpha'}{\sqrt{1-c}}(x_0\eta' - y_0\xi'). \end{aligned}\right\} \quad (41)$$

Ist $\cos\mu\,\eta' - \sin\mu\,\xi'$ und damit $x_0\eta' - y_0\xi' = 0$, so liegt der betrachtete Strahl in der Meridianebene, es ist also selbstverständlich, daß er den Hauptstrahl schneidet und die Gleichungen (41) erfüllt. Für das ganze Strahlenbündel aber sind sie nur dann erfüllt, wenn die Beziehung besteht:

$$W_b = -\frac{n'\varrho^*}{2\sqrt{a}} + \frac{n'\Delta'\sin\alpha'}{2\sqrt{a}}, \quad W_c = \frac{n'z^*}{2\sqrt{1-c}} + \frac{n'\Delta'\cos\alpha'}{2\sqrt{1-c}}. \quad (42)$$

Eliminiert man aus den Gleichungen (42) Δ', so erhält man für W die Differentialgleichung:

$$2\sqrt{a}\,W_b - 2\operatorname{tg}\alpha'\,W_c\sqrt{1-c} + n'\varrho^* + n'z^*\operatorname{tg}\alpha' = 0. \quad (43)$$

Bei der Lösung dieser Differentialgleichung ist zu beachten, daß der durch ϱ^*, z^* bestimmte Punkt der Meridianebene auf dem Hauptstrahl noch beliebig liegen kann. Man kann z. B. den Schnittpunkt mit der Ebene $z' = 0$ auswählen ($z^* = 0$), oder den Schnittpunkt mit der Systemachse $x' = y' = 0$ (also $\varrho^* = 0$), oder auch den Schnitt mit einer beliebigen Fläche. Es wird sich im folgenden als praktisch erweisen, die, wie wir sehen werden, stets vorhandene Spitze der Kaustik zu nehmen.

b) Zur Lösung der Gleichung vergleiche man Lehrbücher der partiellen Differentialgleichungen, z. B. E. Czuber [4, S. 528 (9)].

Die allgemeine Lösung der Gleichung (43) ist:

$$W = -\frac{n'\varrho^*}{2\sqrt{a}}b - n'\frac{z^*\operatorname{tg}\alpha'}{2\sqrt{a}}\,b - n'f\left(a,\ \operatorname{ctg}\alpha'\sqrt{1-c} - \frac{b}{2\sqrt{a}}\right). \quad (44)$$

Hierfür schreibt man etwas bequemer (da α' nur von a abhängt)

$$W = -\frac{n'\varrho^*}{2\sqrt{a}}b - n'\frac{z^*\operatorname{tg}\alpha'}{2\sqrt{a}}b - n'\varphi\left(a, \cos\alpha'\sqrt{1-c} - \frac{b}{2\sqrt{a}}\sin\alpha'\right). \quad (44a)$$

Diese Gleichung wird vereinfacht, wenn man den Winkel v' zwischen Strahl und Hauptstrahl einführt.

$\sqrt{1-c}$ ist der bildseitige Kosinus des Winkels des betrachteten Strahles mit der Achse. Weiter ist

$$\frac{b}{2\sqrt{a}} = \frac{x_0\xi' + y_0\eta'}{\sqrt{x_0^2 + y_0^2}} = \xi'\cos\mu + \eta'\sin\mu. \quad (45)$$

Die Winkel des Hauptstrahles mit den Koordinatenachsen sind

$$\cos\alpha', \quad -\sin\alpha'\cos\mu, \quad -\sin\alpha'\sin\mu.$$

Daher wird

$$H' = \cos v' = \cos\alpha'\sqrt{1-c} - \sin\alpha'\frac{b}{2\sqrt{a}}. \quad (46)$$

Also ist

$$W = -\frac{n'\varrho^*}{2\sqrt{a}}b - \frac{n'z^*\operatorname{tg}\alpha'}{2\sqrt{a}}b - n'\varphi(H', a). \quad (47)$$

Für die Sonderfälle, daß man als Ausgangspunkt den Schnittpunkt des Hauptstrahles mit der X', Y'-Ebene ($\varrho^* = \sqrt{a^*}$, $z^* = 0$) oder mit der Achse ($\varrho^* = 0$, $z^* = k^*$) gewählt hat, sei die Differentialgleichung und ihre Lösung hingeschrieben:

$$\left.\begin{aligned} 2\sqrt{a}\,W_b - 2\operatorname{tg}\alpha'\sqrt{1-c}\,W_c + n'\sqrt{a^*} &= 0, \\ W = -n'\frac{\sqrt{a^*}}{2\sqrt{a}}b - n'\varphi(H', a), & \end{aligned}\right\} \quad (48a)$$

$$\left.\begin{aligned} 2\sqrt{a}\,W_b - 2\operatorname{tg}\alpha'\sqrt{1-c}\,W_c + n'k^*\operatorname{tg}\alpha' &= 0, \\ W = -\frac{n'k^*\operatorname{tg}\alpha'}{2\sqrt{a}}b - n'\varphi(H', a). & \end{aligned}\right\} \quad (48b)$$

Aus (47) erhält man allgemein für die Differentialquotienten:

$$\left.\begin{aligned} W_b &= -\frac{n'\varrho^*}{2\sqrt{a}} - \frac{n'z^*\operatorname{tg}\alpha'}{2\sqrt{a}} + n'\frac{\sin\alpha'}{2\sqrt{a}}\varphi_{H'}, \\ W_c &= \frac{n'\cos\alpha'}{2\sqrt{1-c}}\varphi_{H'}. \end{aligned}\right\} \quad (49)$$

Offenbar erfüllen diese Werte die Differentialgleichung (43).

Aus (42) und (49) folgt durch Vergleich

$$\Delta' = \varphi_{H'} - \frac{z^*}{\cos\alpha'}. \tag{50}$$

φ, also auch $\varphi_{H'}$ sind Funktionen von H' und a allein. Aus (50) folgt dasselbe für Δ'. Danach ergibt sich im Einklang mit dem eingangs dieses Abschnittes erwähnten Herzbergerschen Satz, daß die Lage des Schnittpunktes von Hauptstrahl und beliebigem Strahl auch nur von H' (oder v') und a abhängig ist; d. h. wenn alle Strahlen des Bündels, wie hier vorausgesetzt, den Hauptstrahl schneiden, so ist das Bündel zu diesem symmetrisch.

Für die Spitze der Kaustik ist $\lim v' = 0$, also $H' = 1$, und aus (50) folgt für Δ'

$$\Delta'_0 = \lim_{H'=1}(\Delta') = \lim_{H'=1}\varphi_{H'} - \frac{z^*}{\cos\alpha'}. \tag{51}$$

Die Länge Δ' soll im folgenden von der Spitze der Kaustik aus gezählt werden, für die $\varrho^* = P'$, $z^* = Z'$ gesetzt sei. Δ' ist dann die sphärische Abweichung auf dem Hauptstrahl gemessen. Aus (51) und (50) wird dann

$$\lim_{H'=1}\varphi_{H'} = \frac{Z'}{\cos\alpha'}, \quad \Delta' = \varphi_{H'} - \lim_{H'=1}\varphi_{H'}. \tag{51a}$$

Nach (50) ist $\varphi_{H'}$ der Abstand des Schnittpunktes P' des beliebigen Strahles mit dem Hauptstrahl vom Schnittpunkt des Hauptstrahles mit der Ebene $z' = 0$.

Weiter ist

$$P' = -k'_s \sin\alpha', \tag{52}$$

hier ist k'_s der Abstand der kaustischen Spitze vom Schnittpunkt des Hauptstrahles mit der Achse.

Für die erste Gleichung (49) kann man jetzt schreiben:

$$W_b = -\frac{n' P'}{2\sqrt{a}} + \frac{n' \Delta' \sin\alpha'}{2\sqrt{a}} = \frac{n'(k'_s + \Delta')\sin\alpha'}{2\sqrt{a}}, \tag{53}$$

die zweite lautete

$$W_c = \frac{n'\cos\alpha'}{2\sqrt{1-c}}\varphi_{H'}.$$

Hiernach ist $-\frac{W_b}{n'} 2\sqrt{a}$ die Ordinate, $\frac{2W_c}{n'}\sqrt{1-c}$ die Abszisse des Punktes P'.

Wenn insbesondere die sphärische Abweichung für den betrachteten Hauptstrahl verschwindet, so ist

$$\left.\begin{aligned} W_c\sqrt{1-c} &= C_1 \\ W_b &= C_2 \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

übereinstimmend mit (21) und (22), die bisher bloß für den Fall abgeleitet waren, daß die sphärische Abweichung für alle Punkte der Dingebene verschwindet.

Aus (51a) erhält man für die Funktion φ:

$$\varphi = \int_1^{H'} \Delta'\, dH' + \int_1^{H'} \frac{Z'}{\cos\alpha'} dH' + F(a), \tag{55}$$

wo $F(a)$ eine bloße Funktion von a ist.

Da $\dfrac{Z'}{\cos\alpha'}$ nur von a abhängt und alle Funktionen als Funktionen von a und H' betrachtet werden, so wird nach (46)

$$\int_1^{H'} \frac{Z'}{\cos\alpha'} dH' = (H'-1)\frac{Z'}{\cos\alpha'} = Z'\sqrt{1-c} - \frac{b}{2\sqrt{a}} Z' \operatorname{tg}\alpha' - \frac{Z'}{\cos\alpha'}. \tag{56}$$

Das letzte Glied können wir mit $F(a)$ zusammennehmen und erhalten

$$\varphi = \int_1^{H'} \Delta'\, dH' + Z'\sqrt{1-c} - \frac{Z'\operatorname{tg}\alpha' b}{2\sqrt{a}} - \frac{1}{n'} E(a). \tag{57}$$

Setzt man (57) in (47) ein, so wird:

$$W = -\frac{n'P'}{2\sqrt{a}} b - n'Z'\sqrt{1-c} - n'\int_1^{H'} \Delta'\, dH' + E(a). \tag{58}$$

Δ' ist hierin eine willkürliche Funktion von a und H', also kann man die sphärische Abweichung außer der Achse als beliebige Funktion von a und H' annehmen; ist die Abweichung für einen Achsenpunkt gegeben, so kann sie außerhalb noch einen ganz beliebigen Verlauf nehmen, nur muß sie natürlich eine stetige Funktion von a und H' sein. Die symmetroplanatische Abbildung kann daher nicht als gleichmäßige Abbildung einer Fläche angesprochen werden.

Für $v' = 0$ (Spitze der Kaustik!) ist nach (46)

$$\sin\alpha' = -\frac{b}{2\sqrt{a}}, \quad \cos\alpha' = \sqrt{1-c}. \tag{59}$$

Hieraus geht, wenn man die Bedeutung von W beachtet, hervor, daß $E(a)$ der Lichtweg vom Dingpunkt auf dem Hauptstrahl bis zur Spitze der Kaustik ist.

c) Es soll nun versucht werden, für die symmetroplanatische Abbildung eine Bedingung ähnlicher Form, wie die Sinus- oder Kosinusbedingung, abzuleiten. Hierzu nehmen wir den Dingpunkt wieder in der X, Z-Ebene an, setzen also wie oben:

$$x_0 = \sqrt{a},\ y_0 = 0,\ \xi' = \frac{b}{2\sqrt{a}}, \tag{60}$$

worauf die ersten beiden Gleichungen (9) die Form annehmen:

$$\left.\begin{aligned} n\xi &= -W_{\sqrt{a}} - \frac{W_b\, b}{\sqrt{a}}, \\ n\eta &= -2\, W_b\, \eta'. \end{aligned}\right\} \tag{61}$$

Hier ist ferner von einem Dingpunkte in sagittaler oder meridionaler Richtung zum Nachbarpunkte überzugehen; wir bezeichnen die entsprechenden Größen mit dem Index s oder m. Man hat dann

$$\cos\varepsilon_m = \xi,\quad \cos\varepsilon_s = \eta. \tag{62}$$

Bildseitig entartet die sagittale Kaustik in ein Stück des Hauptstrahles. Die Nachbarkaustik in sagittaler Richtung ist zu ihr kongruent — wie überhaupt bei jeder achsensymmetrischen Folge. Es würde hier schon aus dem allgemeinen Kosinussatz eine Bedingung in Kosinusform folgen. Dies wird durch die zweite Gleichung (61) bestätigt. Setzt man

$$x' = P' - \Delta' \sin\alpha' = -(k'_s + \Delta')\sin\alpha', \tag{63}$$

so ist x' die Ordinate des Punktes, in dem der betrachtete Strahl den Hauptstrahl schneidet. Die sagittale Vergrößerung für das Büschel der Öffnung v' ist $\frac{x'}{x_0}$. Nun geben (61), (62) und (53)

$$n\cos\varepsilon_s = n'\frac{x'}{x_0}\cos\varepsilon'_s. \tag{64}$$

Hierfür kann man auch, da $\frac{x'}{P'} = \frac{k'_s + \Delta'}{k'}$ ist, einsetzen

$$n\cos\varepsilon_s = n'\beta'_{0s}\frac{k'_s + \Delta'}{k'_s}\cos\varepsilon'_s. \tag{65}$$

Hier ist $\beta'_{0s} = \frac{P'}{x_0}$ die sagittale Vergrößerung für die Spitze der Kaustik.

Bewegt man sich in der Dingebene von einem Achsenpunkt ausgehend senkrecht von der Achse fort (in meridionaler Richtung), so wird bildseitig der Hauptstrahl von Punkt zu Punkt seine Lage ändern, die kaustischen Spitzen werden eine Kurve bilden.

Einem bestimmten Dingpunkt sind die Punkte eines endlichen Stückes des Hauptstrahles durch das endliche abbildende Bündel sagittal zugeordnet. Ein dingseitiges Linienelement in der Meridianebene wird so „sagittal abgebildet" auf unendlich viele verschiedene Linienelemente, deren einzelne Punkte auf den Hauptstrahlen liegen. Darunter ist das Linienelement der Kurve der kaustischen Spitzen natürlich ausgezeichnet. Wir greifen unter allen Bildelementen die heraus, die parallel zu dem Linienelement der Spitzenkurve sind. Für diese Linienelemente, auf die das Dingelement Punkt für Punkt durch je einen Kegelmantel endlicher Öffnung abgebildet wird, können wir eine Bedingung in Kosinusform erwarten. Diese Zuordnung entspricht der Arbeit von M. Herzberger (6).

Kosinus und Sinus eines Strahles gegen die Achse sind jetzt $\sqrt{1-c}$ und $\frac{b}{2\sqrt{a}}$.

Ein Linienelement der Spitzenkurve ist gegeben durch

$$\sqrt{dP'^2 + dZ'^2},$$

seine Richtungskosinus und -sinus gegen die Achse sind

$$\frac{dZ'}{\sqrt{dP'^2 + dZ'^2}} \quad \text{und} \quad \frac{dP'}{\sqrt{dP'^2 + dZ'^2}},$$

die tangentiale Vergrößerung für $v' = 0$ (an der Spitze der Kaustik)

$$\beta'_{0\,m} = \frac{\sqrt{dP'^2 + dZ'^2}}{d\sqrt{a}}. \tag{66}$$

So erhalten wir für ein tangentiales Linienelement:

$$\beta'_{0\,m} \cos \varepsilon'_m = P'_{\sqrt{a}} \frac{b}{2\sqrt{a}} + Z'_{\sqrt{a}} \sqrt{1-c}. \tag{67}$$

Nun gibt die Differentiation von (58) nach $\sqrt{a}$

$$W_{\sqrt{a}} = -\frac{n' P'_{\sqrt{a}}}{2\sqrt{a}} b + \frac{n' P'}{2a} b - n' Z'_{\sqrt{a}} \sqrt{1-c} - n' \Delta' H'_{\sqrt{a}} - n' \int_1^{H'} \Delta'_{\sqrt{a}} dH' + E_{\sqrt{a}}. \tag{68}$$

Aus (46) folgt:

$$H'_{\sqrt{a}} = \frac{b}{2a} \sin \alpha' - \left(\frac{b}{2\sqrt{a}} \cos \alpha' + \sqrt{1-c} \sin \alpha' \right) \frac{d\alpha'}{d\sqrt{a}}. \tag{69}$$

Setzt man nun (68), (69) und (53) in (61_1) ein, so erhält man

$$n\xi = -n'\Delta'\left(\sin\alpha'\sqrt{1-c} + \cos\alpha'\frac{b}{2\sqrt{a}}\right)\frac{d\alpha'}{d\sqrt{a}} + \frac{n'P'_{\sqrt{a}}}{2\sqrt{a}}b + n'Z'_{\sqrt{a}}\sqrt{1-c} + n'\int_1^{H'}\Delta'_{\sqrt{a}}\,dH' - E_{\sqrt{a}}, \tag{70}$$

oder nach (67) und (62)

$$n\cos\varepsilon_m = n'\beta'_{0\,m}\cos\varepsilon'_m - n'\Delta'\left(\sin\alpha'\sqrt{1-c} + \cos\alpha'\frac{b}{2\sqrt{a}}\right)\frac{d\alpha'}{d\sqrt{a}} + n'\int_1^{H'}\Delta'_{\sqrt{a}}\,dH' - E_{\sqrt{a}}. \tag{70a}$$

Für den Hauptstrahl setzen wir $\varepsilon_m = \varepsilon_{m\,0}$, $\varepsilon'_m = \varepsilon'_{m\,0}$, ferner ist für ihn $\frac{b}{2\sqrt{a}} = -\sin\alpha'$, $\sqrt{1-c} = \cos\alpha'$, $H' = 1$, $\Delta' = 0$, also

$$n\cos\varepsilon_{m\,0} = n'\beta'_{0\,m}\cos\varepsilon'_{m\,0} - E_{\sqrt{a}}, \tag{71}$$

also durch Subtraktion:

$$n(\cos\varepsilon_m - \cos\varepsilon_{m\,0}) = n'\beta'_{0\,m}(\cos\varepsilon'_m - \cos\varepsilon'_{m\,0}) - n'\Delta'\left(\sin\alpha'\sqrt{1-c} + \cos\alpha'\frac{b}{2\sqrt{a}}\right)\frac{d\alpha'}{d\sqrt{a}} + n'\int_1^{H'}\Delta'_{\sqrt{a}}\,dH'. \tag{72}$$

Während der Hauptstrahl einen sagittal benachbarten Hauptstrahl in der Achse, also im Abstande k'_s von der Spitze der Kaustik schneidet, hat die Schar der in einer Meridianebene liegenden Hauptstrahlen zur Einhüllenden eine Kurve, die Pupillenkaustik. Der zum betrachteten Strahl gehörende Hauptstrahl schneide den tangential benachbarten in der Entfernung k'_m von der kaustischen Spitze, die beiden Hauptstrahlen mögen den Winkel $d\alpha'$ bilden. Es ist dann

$$\beta'_{0\,m} = -\frac{k'_m\dfrac{d\alpha'}{d\sqrt{a}}}{\sin\varepsilon'_{m\,0}}, \tag{73}$$

also

$$n(\cos\varepsilon_m - \cos\varepsilon_{m\,0}) = n'\beta'_{0\,m}(\cos\varepsilon'_m - \cos\varepsilon'_{m\,0}) + n'\beta'_{0\,m}\sin\varepsilon'_{m\,0}\frac{\Delta'}{k'_m}\left(\sin\alpha'\sqrt{1-c} + \cos\alpha'\frac{b}{2\sqrt{a}}\right) + n'\int_1^{H'}\Delta'_{\sqrt{a}}\,dH'. \tag{74}$$

Ebenso wie (67) ist abzuleiten:

$$\left.\begin{aligned} \beta'_{0\,m} \sin \varepsilon'_{m\,0} &= P'_{\sqrt{a}} \cos \alpha' + Z'_{\sqrt{a}} \sin \alpha', \\ \beta'_{0\,m} \cos \varepsilon'_{m\,0} &= -P'_{\sqrt{a}} \sin \alpha' + Z'_{\sqrt{a}} \cos \alpha'. \end{aligned}\right\} \tag{75}$$

Aus (75), (67) und (46) folgt dann

$$\begin{aligned} \beta'_{0\,m} \cos \varepsilon'_m - \beta'_{0\,m} \sin \varepsilon'_{m\,0} \left(\sin \alpha' \sqrt{1-c} + \cos \alpha' \frac{b}{2\sqrt{a}}\right) \\ = \frac{b}{2\sqrt{a}} (P'_{\sqrt{a}} \sin^2 \alpha' - Z'_{\sqrt{a}} \sin \alpha' \cos \alpha') \\ + \sqrt{1-c}\,(Z'_{\sqrt{a}} \cos^2 \alpha' - P'_{\sqrt{a}} \sin \alpha' \cos \alpha') \\ = (Z'_{\sqrt{a}} \cos \alpha' - P'_{\sqrt{a}} \sin \alpha') \left(\sqrt{1-c} \cos \alpha' - \frac{b}{2\sqrt{a}} \sin \alpha'\right) \\ = \beta'_{0\,m} H' \cos \varepsilon'_{m\,0}, \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} \beta'_{0\,m} (\cos \varepsilon'_m - \cos \varepsilon'_{m\,0}) - \beta'_{0\,m} \sin \varepsilon'_{m\,0} \left(\sin \alpha' \sqrt{1-c} + \cos \alpha' \frac{b}{2\sqrt{a}}\right) \\ = (H' - 1)\, \beta'_{0\,m} \cos \varepsilon'_{m\,0}. \end{aligned} \tag{76}$$

Multipliziert man diese Gleichung mit $\frac{n' \Delta'}{k'_m}$ und addiert zu (74), so wird

$$\begin{aligned} n\,(\cos \varepsilon_m - \cos \varepsilon_{m\,0}) = \frac{n' \beta'_{0\,m} (k'_m + \Delta')}{k'_m} (\cos \varepsilon'_m - \cos \varepsilon'_{m\,0}) \\ - \frac{n' \Delta'}{k'_m} (H' - 1)\, \beta'_{0\,m} \cos \varepsilon'_{m\,0} + n' \int_1^{H'} \Delta'_{\sqrt{a}}\, dH', \end{aligned} \tag{77}$$

oder auch nach (73)

$$\begin{aligned} n\,(\cos \varepsilon_m - \cos \varepsilon_{m\,0}) = \frac{n' \beta'_{0\,m} (k'_m + \Delta')}{k'_m} (\cos \varepsilon'_m - \cos \varepsilon'_{m\,0}) \\ + n' \Delta' (H' - 1) \cot \varepsilon'_{m\,0} \frac{d\alpha'}{d\sqrt{a}} + n' \int_1^{H'} \Delta'_{\sqrt{a}}\, dH'. \end{aligned} \tag{78}$$

Für einen Achsenpunkt ist

$$\left.\begin{aligned} &\lim_{a=0} \left(\frac{d\alpha'}{d\sqrt{a}} = 2\sqrt{a} \frac{d\alpha'}{da}\right) = 0, \\ \text{ebenso} \qquad &\lim_{a=0} \frac{d\Delta'}{d\sqrt{a}} = 0, \end{aligned}\right\} \tag{79}$$

ferner

$$\varepsilon_{m\,0} = \varepsilon'_{m\,0} = \frac{\pi}{2}, \quad \beta'_{0\,m} = \beta'_{0\,s} = \beta'_0, \quad k'_m = k'_s = k',$$

also wird aus (65) und (78)

$$n\cos\varepsilon_m = n'\beta_0'\frac{k'+\Delta'}{k'}\cos\varepsilon_m', \quad n\cos\varepsilon_s = n'\beta_0'\frac{k'+\Delta'}{k'}\cos\varepsilon_s', \tag{80}$$

oder in der gewöhnlichen Bezeichnung der Optik

$$n\sin u = n'\beta_0'\frac{k'+\Delta'}{k'}\sin u'. \tag{80a}$$

Die Symmetroplanasiebedingung geht also in der Achse in die Staeble-Lihotzkysche Isoplanasiebedingung über. Diese gibt die Bedingung dafür an, daß die Nachbarkaustik der axialen Kaustik kongruent ist. Das ist kein Widerspruch zu der oben ausdrücklich erwähnten Tatsache, daß die sphärische Abweichung außerhalb der Achse bei Erfüllung der Symmetroplanasiebedingungen sich beliebig ändern kann, weil aus Symmetriegründen [s. auch Formel (79)] die Änderung in unmittelbarer Nähe der Achse eine Größe zweiter Ordnung sein muß.

Es sei noch bemerkt, daß man die Isoplanasiebedingung z. B. auch aus (48a) ableiten kann. Für die Achse wird aus Symmetriegründen

$$\lim\sqrt{\frac{a^*}{a}} = \beta_0', \text{ ferner } -\sqrt{\frac{a^*}{\operatorname{tg}\alpha'}} = k',$$

also (48a) zu

$$\frac{1}{\beta_0'}2\,W_b^0 + \frac{1}{k'}2\sqrt{1-c}\,W_c^0 + n' = 0.$$

Setzt man weiter aus (16a)

$$2\,W_b^0 = -\frac{n\sin u}{\sin u'}$$

und aus (9) für $a = 0$ (der Einfachheit halber etwa $\eta = 0$ gesetzt)

$$2\,W_c^0\sin u' = n'x_0' = n'\Delta'\operatorname{tg}u' \text{ oder } 2\,W_c^0\sqrt{1-c} = n'\Delta',$$

so kommt man zur Gleichung (80).

Das einfachste Beispiel einer symmetroplanatischen Abbildung liefert eine einzelne brechende oder spiegelnde Kugelfläche. Es müßte besonders untersucht werden, welche besonderen Formen in diesem Falle die Gleichungen annehmen. Es sei aber bemerkt, daß dort nicht etwa allgemein die Bedingung des folgenden Abschnitts erfüllt ist.

4. Die homöoplanatische Abbildung. Die Symmetroplanasiebedingung gewährleistete uns nicht eine gleichmäßige Abbildung einer endlichen Ebene. Sie gibt also nicht die ausgedehnte Erfüllung der Aufgabe, die die Isoplanasiebedingung für ein kleines Flächenelement um die Achse löst. Es liegt daher nahe, diejenigen symmetroplanatischen

Abbildungen besonders zu untersuchen, bei denen für die außeraxialen Kaustiken eine Bedingung derselben Form gilt, wie die Isoplanasiebedingung. Ein Vergleich von (78) und (80) lehrt, daß in diesem Fall sich für die sphärische Abweichung eine Zusatzgleichung ergibt, nämlich

$$\Delta'(H'-1)\cot\varepsilon'_{m0}\frac{d\alpha'}{d\sqrt{a}} = -\int_1^{H'}\Delta'_{\sqrt{a}}\,dH'. \tag{81}$$

Durch Differentiation nach H' und Multiplikation mit $\frac{d\sqrt{a}}{d\alpha'}$ erhält man

$$\frac{\partial'}{\partial H'}\{\Delta'(H'-1)\cot\varepsilon'_{m0}\} = -\frac{\partial\Delta'}{\partial\alpha'}, \tag{82}$$

oder

$$-\frac{\partial\Delta'}{\partial\alpha'} = \cot\varepsilon'_{m0}\Delta' + (H'-1)\cot\varepsilon'_{m0}\frac{\partial\Delta'}{\partial H'}. \tag{83}$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist:

$$\Delta' = \Delta'\left(0,(H'-1)\,e^{\int_0^{\alpha'}\cot\varepsilon'_{m0}\,d\alpha'}\right)e^{-\int_0^{\alpha'}\cot\varepsilon'_{m0}\,d\alpha'} \tag{84}$$

Durch diese Funktion ist die sphärische Abweichung Δ' im Gegensatz zur allgemeinen symmetroplanatischen Abbildung durch die sphärische Abweichung in der Achse und die Lage der Hauptstrahlenkaustik vollständig bestimmt.

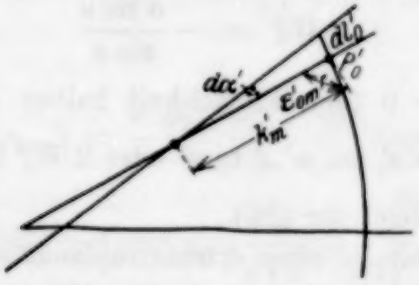


Fig. 2. Die Kurve der kaustischen Spitzen. Der durch P'_0 gehende Hauptstrahl schneidet einen benachbarten Hauptstrahl unter dem Winkel $d\alpha'$ in einem Punkte der Pupillenkaustik.

Wir wollen in Gleichung (84) noch eine wesentliche Vereinfachung einführen. Sei das Linienelement der meridionalen Kurve der kaustischen Spitzen dl'_0, so ist, siehe Fig. 2,

$$dk'_m = dl'_0\cos\varepsilon'_{m0} = -k'_m\,d\alpha'\cot\varepsilon'_{m0}, \tag{85}$$

oder

$$d(\ln k'_m) = -\cot\varepsilon'_{m0}\,d\alpha'; \tag{86}$$

integriert gibt Gleichung (86)

$$\frac{k'_m}{k'_0} = e^{-\int_0^{\alpha'} \cot \varepsilon'_{m0}\, d\alpha'} \tag{87}$$

Hierin bedeutet k'_0 die Entfernung zwischen der Spitze der von den Hauptstrahlen gebildeten Kaustik und der Spitze der Kaustik, die dem dingseitigen Achsenpunkt entspricht. Gleichung (84) wird nun

$$\Delta' = \frac{k'_m}{k'_0} \Delta' \left(0, (H' - 1) \frac{k'_0}{k'_m}\right). \tag{88}$$

Wir wollen den Zusammenhang mit der Arbeit von M. Herzberger (6) herstellen und die dort auf anderem Wege erzielten Ergebnisse neu herleiten. Ein Unterschied in den Formeln ist darauf zurückzuführen, daß die wichtige Beziehung (87) dort nicht erkannt wurde, weil versehentlich $d\alpha'$ mit $d\varepsilon'_{m0}$ in den entsprechenden Formeln vertauscht war. Der ganze Zusammenhang zwischen axialer und beliebiger Kaustik war schon dort richtig geklärt.

Wir betrachten die Flächen, für die H' sich so ändert, daß

$$(H' - 1) \frac{k'_0}{k'_m} = C \tag{89}$$

konstant bleibt. Zu ihnen gehört die durch

$$H' = 1, \quad \text{also} \quad C = 0 \tag{90}$$

gegebene Fläche der kaustischen Spitzen.

Der Abstand dieser Flächen, auf dem jeweiligen Hauptstrahl gemessen, von der Fläche der kaustischen Spitzen ergibt sich zu

$$\Delta' = \frac{k'_m}{k'_0} \Delta' (0, C). \tag{91}$$

Die Gleichung dieser Rotationsflächen oder vielmehr ihrer Meridiankurven ergibt sich aus (91) zu

$$\left.\begin{aligned} x' &= X' - \frac{k'_m}{k'_0} \Delta' (0, C) \sin \alpha', \\ z' &= Z' + \frac{k'_m}{k'_0} \Delta' (0, C) \cos \alpha', \end{aligned}\right\} \tag{92}$$

wenn X' und Z' wieder die Koordinaten der Punkte der Kurve der kaustischen Spitzen sind. Wir behaupten, in Analogie zur zitierten Arbeit, daß alle diese Kurven den Hauptstrahl unter demselben Winkel schneiden, d. h. unter dem Winkel ε'_{m0}, den der Hauptstrahl mit der Meridiankurve der kaustischen Spitzen bildet.

Nennen wir den gesuchten Winkel vorläufig ε_m^*; wir finden, wegen (85) $\frac{dk'_m}{d\alpha'} = -k'_m \cot \varepsilon'_{m0}$. Also wird

$$\left.\begin{aligned} x'_{\alpha'} &= X'_{\alpha'} + \frac{k'_m}{k'_0} \cot \varepsilon'_{m0} \sin \alpha' \, \Delta'(0, C) - \frac{k'_m}{k'_0} \Delta'(0, C) \cos \alpha', \\ z'_{\alpha'} &= Z'_{\alpha'} - \frac{k'_m}{k'_0} \cot \varepsilon'_{m0} \cos \alpha' \, \Delta'(0, C) - \frac{k'_m}{k'_0} \Delta'(0, C) \sin \alpha', \end{aligned}\right\} \tag{93}$$

also

$$\cot \varepsilon_m^* = - \frac{X'_{\alpha'} \sin \alpha' - Z'_{\alpha'} \cos \alpha' + \Delta' \cot \varepsilon'_{m0} \frac{k'_m}{k'_0}}{X'_{\alpha'} \cos \alpha' + Z'_{\alpha'} \sin \alpha' - \frac{k'_m}{k'_0} \Delta'}. \tag{94}$$

Aus (75) folgt

$$\cot \varepsilon'_{m0} = - \frac{X'_{\alpha'} \sin \alpha' - Z'_{\alpha'} \cos \alpha'}{X'_{\alpha'} \cos \alpha' + Z'_{\alpha'} \sin \alpha'}, \tag{95}$$

(94) und (95) ergeben dann

$$\varepsilon_m^* = \varepsilon'_{m0}, \tag{96}$$

was zu beweisen war.

Im Durchstoßpunkt einer solchen „Quasiparallelfläche“ mit dem Hauptstrahl wird dieser von den Strahlen der zugehörigen Kaustik in einem Kegelmantel getroffen, der mit dem Hauptstrahl den aus (89) zu berechnenden Winkel v' bildet. Es ist für die Punkte der Quasiparallelfläche

$$(\cos v' - 1) \frac{k'_0}{k'_m} = C$$

oder

$$\frac{\sin^2 \frac{v'}{2}}{k'_m} = \frac{\sin^2 \frac{v'_0}{2}}{k'_0}. \tag{97}$$

Hier ist v'_0 der Winkel v' für den Achsenpunkt der Quasiparallelfläche, wo $k'_m = k'_0$ ist.

Gleichung (97) und (91)

$$\frac{\Delta'}{k'_m} = \frac{\Delta'_0}{k'_0} \tag{98}$$

beherrschen den Zusammenhang der Kaustiken im Bildraum.

Wenn die Fläche der kaustischen Spitzen eben ist, so wird

$$\varepsilon'_{m0} = \frac{\pi}{2} - \alpha', \tag{99}$$

also wegen (87)

$$\frac{k'_m}{k'_0} = e^{-\int_0^{\alpha'} \operatorname{tg} \alpha' \, d\alpha'} = \cos \alpha'; \tag{100}$$

wir erhalten also

$$\Delta' = \Delta'_0 \cos \alpha', \tag{101}$$

d. h. auch die Quasiparallelflächen sind eben, und

$$\sin^2 \frac{v'}{2} = \cos \alpha' \sin^2 \frac{v'_0}{2}. \tag{102}$$

Schneidet die Fläche der kaustischen Spitzen alle Hauptstrahlen senkrecht, d. h. ist

$$\varepsilon'_{m\,0} = \frac{\pi}{2}, \tag{103}$$

so ergibt sich aus (87)

$$\left.\begin{aligned} \frac{k'_m}{k'_0} &= 1, \\ k'_m &= k'_0, \\ v' &= v'_0, \end{aligned}\right\} \tag{104}$$

d. h. in diesem und nur in diesem Fall sind bei homöoplanatischer Abbildung alle Kaustiken kongruent.

Zum Schluß sei darauf aufmerksam gemacht, daß es nicht die Aufgabe dieser Arbeit ist, die Ausführbarkeit einer Abbildung durch eine endliche Zahl brechender Flächen oder durch stetig veränderliche Mittel festzustellen.

Quellenverzeichnis.

1) H. Boegehold, Weitere Bemerkungen zum Kosinussatze, Ztg. f. Opt. u. Mech. **45**, 295—296, 1924.

2) H. Boegehold, Über die Entwicklung der Theorie der optischen Instrumente seit Abbe, Erg. der ex. Naturw. **8**, 69—146, 1929.

3) H. Bruns, Das Eikonal, Leipz. Sitzungsber. **21**, 321—436, 1895; auch als S.-A., 113 S. Leipzig, S. Hirzel, 1895.

4) E. Czuber, Vorlesungen über Differential- und Integralrechnung, 2. Bd., 3. Aufl., 590 S. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1912.

5) M. Herzberger, Die Gesetze erster Ordnung in optischen Systemen, ZS. f. Phys. **45**, 86—96, 1927.

6) M. Herzberger, Über Sinusbedingung, Kosinusrelation, Isoplanasie- und Homöoplanasiebedingung, ihren Zusammenhang mit energetischen Überlegungen und ihre Ableitung aus dem Fermatschen Gesetz, ZS. f. Instrkde. **48**, 313—327, 465—490, 524—540, 1928.

7) M. Herzberger, Ein allgemeines optisches Gesetz, ZS. f. Phys. **53**, 237—247, 1929.
8) F. Klein, Über das Brunssche Eikonal, ZS. f. Math. u. Phys. **46**, 372—375, 1901.
9) E. Lihotzky, Verallgemeinerung der Abbeschen Sinusbedingung (als Bedingung für das Verschwinden der Koma in der unmittelbaren Nachbarschaft der Achse) für Systeme mit nicht gehobener Längenaberration, Wiener Sitzungsber. **128** [2a], 85—90, 1919.
10) T. Smith, The changes in aberrations when the object and stop are moved, Trans. Opt. Soc. Lond. **23**, 311—322, 1921.
11) F. Staeble, Isoplanatische Korrektion und Proportionalitätsbedingung. (Zur Bedeutung der Abbeschen Sinusbedingung bei sphärisch nicht korrigierten Systemen endlicher Öffnung.) Münchn. Sitzungsber. 1919, S. 163—196.
12) M. Thiesen, Über vollkommene Diopter, Verh. d. Phys. Ges. zu Berlin **11**, 15—17, 1892; Wied. Ann. **45**, 821—823, 1892.

Das Atomgewicht des Sauerstoffisotops O^{18}.

Von **R. Mecke** in Bonn und **K. Wurm** in Potsdam.

(Eingegangen am 28. Januar 1930.)

Mit Hilfe einer genauen bandenspektroskopischen Untersuchung der atmosphärischen Sauerstoffbanden (sogenannte *A*- und *A'*-Gruppe bei λ 7600) gelingt es, unter Zugrundelegung eines Normalgewichts von 16,000 für O^{16} das Atomgewicht des Sauerstoffisotops O^{18} zu 17,991 $\pm$ 0,010 zu bestimmen. Das Verfahren, Atomgewichte von Isotopen aus Bandenanalysen zu bestimmen, dürfte sich bis zu einer Genauigkeit von 1 : 10000 ausbauen lassen.

Im System der sogenannten atmosphärischen Sauerstoffbanden nahm bisher die *A'*Bande insofern eine eigenartige Sonderstellung ein, als die Bande zwar ganz offensichtlich zu diesem Bandensystem gehörte, ihr Zusammenhang aber mit den anderen Banden vollständig rätselhaft blieb. Diese Sonderstellung hat nun durch die schönen Arbeiten von Giauque und Johnston*, Babcock** u. a. eine überraschende Erklärung gefunden: die Bande ist einem Isotopenmolekül $O^{16}O^{18}$ des Sauerstoffs zuzuordnen, damit zum ersten Male die Isotopie des Sauerstoffs nachweisend. Auf Grund neuer Messungen von Babcock** gelang den beiden ersten Forschern*** dann ferner noch der Nachweis eines dritten Isotops O^{17}, das allerdings nur in sehr geringer Menge vorhanden ist und im folgenden auch nicht berücksichtigt werden soll. Wir sind nun heute über den Isotopieeffekt bei Bandenspektren so eingehend informiert, und die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ist so gut, daß ein Zweifel an der Richtigkeit dieser Deutung kaum noch aufkommen kann. Die Sauerstoffbanden vereinigen ferner in sich — neben einigen Nachteilen, die am Schluß noch erwähnt werden sollen — eine ganze Reihe von Vorzügen, die es aussichtsreich erscheinen ließen, jetzt, wo die Theorie des spektroskopischen Isotopennachweises gesichert ist, den umgekehrten Weg einzuschlagen und aus gemessenen Frequenzdifferenzen bei Bandenlinien das Atomgewicht von Isotopen, besser gesagt, das Massenverhältnis zweier Isotopen zu bestimmen. Bei der großen Genauigkeit, mit der heute Wellenlängenmessungen leicht ausgeführt werden können, und bei der guten Kenntnis der Bandengesetzmäßigkeiten, die uns bisher noch in keinem Falle im Stiche gelassen hat,

---

* W. F. Giauque und H. W. Johnston, Nature **123**, 318, 1929.
** H. D. Babcock, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 471, 1929.
*** W. F. Giauque, H. L. Johnston, Nature **123**, 831, 1929.

durfte man bei dieser neuen Methode auf eine Genauigkeit der Massenbestimmung hoffen, die mit den bisherigen Methoden durchaus konkurrenzfähig war, vielleicht sogar noch mehr zu leisten vermochte. Die genaueste Methode, Atomgewichte zu bestimmen, dürfte heute die mit dem Massenspektrographen sein, bei der es Aston möglich war, die Massen bis auf 1 : 10000 genau zu ermitteln. Es war also die Aufgabe zu lösen, das Atomgewicht des Sauerstoffisotops O^{18} unter Zugrundelegung der bisher üblichen Atomgewichtseinheit 16,000, bezogen allerdings nicht auf das Gemisch, sondern auf das Isotop O^{16}, bis auf die dritte Dezimale zu bestimmen.

Über die Theorie des Isotopeneffekts bei Bandenspektren und die Bestätigung derselben sei neben anderen auf den betreffenden Artikel im Handbuch der Physik, Geiger-Scheel*, Bd. XXI, hingewiesen. Hier sei kurz nur folgendes erwähnt: Bei der bekannten Dreiteilung der Gesamtenergie eines Moleküls (Elektronenenergie, Kernschwingungsenergie und Rotationsenergie) sind auch drei „Isotopeneffekte" zu erwarten. Bei der Elektronenenergie wissen wir heute noch nicht mit Sicherheit, ob ein derartiger Effekt wirklich existiert. Den Schwingungseffekt, der unter Umständen recht beträchtliche Werte annehmen kann, können wir in unserem Falle der Sauerstoffbanden leider nicht ausnutzen, da wir die (0, 0)-Bande haben, in der der Effekt fast ganz verschwunden ist. Um deshalb bei der folgenden Berechnung von jeder Unsicherheit frei zu sein, die eventuell durch diese beiden Effekte noch entstehen könnte, sind wir nur von denjenigen Kombinationsbeziehungen ausgegangen, die die Rotationsenergie von den beiden anderen Energieanteilen in aller Strenge abtrennt und zudem auch noch eine Isolierung des Anfangsterms vom Endterm vornimmt. Nehmen wir ferner an, daß der Kernabstand der beiden Atome in der Gleichgewichtslage von der Masse unabhängig ist, so brauchen wir nur noch eine gute Ausgleichung der Kombinationsbeziehungen durch eine Serienformel, die nach steigenden Potenzen der Quantenzahl $m + \frac{1}{2}$ geordnet ist, um aus der Differenz der entsprechenden Serienkonstanten die Massen, d. h. die Atomgewichte, mit aller nur wünschenswerten Genauigkeit — gute, einwandfreie Messungen vorausgesetzt — berechnen zu können. Die Möglichkeit, Atomgewichte mit der oben angegebenen Genauigkeit nach dieser neuen Methode bestimmen zu können, steht und fällt allerdings mit der Annahme der Gleichheit der Kernabstände in beiden Molekülsorten. Da dieser Kernabstand durch

* H. Geiger und K. Scheel, Handb. d. Phys. XXI, 565, 1929 (Beitrag R. Mecke).

das Verschwinden des ersten Differentialquotienten der potentiellen Energie gegeben ist: $P'(r) = 0$, so ist diese Annahme identisch mit der, daß die Bindungsenergie von der Masse unabhängig, also nur elektrischer Natur ist. Nun hat sich aber bisher in keinem Falle eine derartige Abhängigkeit ergeben, so daß wir glauben, auch hier die Annahme der Gleichheit der Kernabstände ohne Bedenken machen zu können. (Unter anderem deutet das sichere Fehlen eines Isotopieeffektes der Elektronenenergie in der erforderlichen Größenordnung von 1 : 10000 darauf hin.)

Die Frage nach der strengen Gültigkeit der Serienformel bedarf noch einer kurzen Erörterung. Zunächst sei ausdrücklich hervorgehoben, daß die anzuwendende Formel nur in bezug auf ihre Abhängigkeit von der Atommasse exakt zu sein braucht, da es sich hier lediglich um relative Differenzmessungen handelt, bei denen sich jeder andere Faktor wieder heraushebt. Auf Grund eines umfangreichen experimentellen Zahlenmaterials, das in zehnjähriger Bandenforschung an Hand zahlreicher Bandenanalysen gewonnen worden ist, wissen wir aber, daß in einfachen Fällen, d. h. bei den hier in Betracht kommenden Σ-Termen, die Rotationsenergie sich durch die Potenzreihe

$$F(m) = B_n m(m+1) - B_n u^2 m^2 (m+1)^2 + (\text{höhere Potenzen von } m) \quad (1)$$

darstellen läßt, in der der Faktor B der reduzierten Molekülmasse μ

$$\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right),$$

Bu^2 dem Quadrat dieser Masse, ganz allgemein der Koeffizient des Gliedes $[m(m+1)]^n$ aber μ^n umgekehrt proportional ist. Bei nicht gar zu hohen Quantenzahlen kann man die höheren Potenzen von $m + \frac{1}{2}$ meistens vernachlässigen und zudem die Konstante u aus der theoretisch geforderten Beziehung $u = 2B/a$ (a = Kernschwingungsfrequenz) als Korrekturgröße mit genügender Genauigkeit berechnen, so daß die Bestimmung des Atomgewichts auf die möglichst genaue Festlegung der Größe B hinausläuft. Stehen lange Serien zur Verfügung, so dürfte auch hier die Ausgleichung der Messungen keine nennenswerten Schwierigkeiten machen, doch sei ausdrücklich betont, daß obige Formel nur für einfache Terme (Singuletterme, Σ-Terme) gilt, nicht aber für kompliziertere (einige Dublett-, Tripletterme), bei denen eine erhebliche Wechselwirkung zwischen Elektronenenergie und Rotationsenergie besteht. Diese Fälle müssen vorläufig bei einer genauen Atomgewichtsbestimmung noch ausgeschaltet werden.

Die Kombinationsbeziehungen liefern nun nach bekannten Verfahren die Ausdrücke

$$\Delta_2 F(m) = F(m+1) - F(m-1), \tag{2}$$

und zwar für Anfangs- und Endzustand getrennt. Bezeichnen wir mit dem Index $[\,]_1$ die Größen, die sich auf das leichtere Molekül, mit dem Index $[\,]_2$ die, die sich auf das schwerere Molekül beziehen, so folgt aus obigen Gleichungen (1) und (2) leicht zunächst die Beziehung

$$\Delta_2 F(m) = 4 B_n (m+\tfrac{1}{2})[1 - \tfrac{3}{2} u^2 - 2 u^2 (m+\tfrac{1}{2})^2 \ldots], \tag{3}$$

nur ist noch zu berücksichtigen, daß B_n von der Kernschwingung abhängt nach der Beziehung $B_n = B_0(1 - \alpha n)$, worin α proportional $\sqrt{1/\mu}$ ist. Besteht — wie beim Sauerstoff in A und A' — das Molekül aus zwei gleichen Atomarten, so ist also die relative Massendifferenz gegeben durch

$$\frac{m_2 - m_1}{m_2} = \frac{[\Delta_2 F(m)]_1 - [\Delta_2 F(m)]_2}{[\Delta_2 F(m)]_1}[1 + 2[u^2]_2 (m+\tfrac{1}{2})^2 \ldots][1 + \tfrac{1}{2}[\alpha]_2 n], \tag{4}$$

worin $[u^2]_2$ und $[\alpha]_2$ durchaus als kleine Korrektionsglieder gelten können. Beim Sauerstoff ist u^2 von der Größenordnung $3 \cdot 10^{-6}$ (s. Tabelle 2). Da ferner der maximal zur Verwendung kommende m-Wert nur 20 beträgt, so ist der durch Vernachlässigung dieses Korrektionsgliedes entstehende Fehler maximal nur $3^0/_{00}$, d. h. 0,003 pro Masseneinheit (Proton). Von der gleichen Größenordnung ist die zweite Korrektur: Mit $n = \frac{1}{2}$ (0,0-Bande) und $\alpha \sim 0{,}012$ ist hier der Fehler ebenfalls 0,003. Beide Größen brauchen also nur angenähert bekannt zu sein. Nach diesem Prinzip wurde nun beim Sauerstoff unter der Annahme eines Atomgewichts von 16,000 für O^{16} die Massendifferenz $O^{18} - O^{16}$ bestimmt.

Wichtig für die Bestimmung ist die Auswahl der Linien, da selbstverständlich nur einwandfreie und möglichst genau gemessene Linien zur Berechnung herangezogen werden sollten. Hierfür dürften nun Messungen im Sonnenspektrum allein nicht geeignet sein, da nach Messungen von Babcock* das Intensitätsverhältnis der Linien der A-Gruppe zu dem der A'-Gruppe etwa 1250 : 1 beträgt und demzufolge die Linien der A-Gruppe im Sonnenspektrum reichlich breit und schwer zu messen sind. Der eine von uns** hat deshalb zusammen mit R. M. Badger die A-Gruppe im direkten Absorptionsversuch bei einem Luftweg von 14 m neu ausgemessen, wodurch kleine systematische Abweichungen in den Kombinationsbeziehungen, die der sicheren Deutung des Termansatzes von Mulliken***

* l. c.

** R. M. Badger und R. Mecke, ZS. f. Phys. **60**, 59, 1930.

*** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 880, 1928.

bisher noch entgegenstanden, zum Verschwinden gebracht wurden. Durch diese Messungen konnte bewiesen werden, daß der Termansatz

$$\left.\begin{aligned} R_2(m) &= F'(m) - F_2''(m-1), & P_2(m) &= F'(m) - F_2''(m+1) \\ R_1(m) &= F'(m) - F_1''(m), & P_3(m) &= F'(m) - F_3''(m) \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

in aller Strenge gilt. Aus ihm folgen dann die Kombinationsbeziehungen

$$\left.\begin{aligned} \Delta_2 F''(m) &= R_3(m) - P_2(m) = R_1(m) - P_3(m) \\ &\quad + [\Delta P(m) - \Delta R(m)] = F_2''(m+1) - F_2''(m-1), \\ \Delta_2 F'(m) &= R_2(m+1) - P_3(m-1) = R_1(m+1) - P_3(m-1) \\ &\quad + [\Delta P(m-1) - \Delta R(m+1)] = F'(m+1) - F'(m-1). \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

An und für sich ließen sich also nur die Kombinationsbeziehungen für die eine Komponente der Sauerstoffdubletts verwenden. Wie aber eingehende Untersuchungen in der erwähnten Arbeit gezeigt haben, können die Dublettaufspaltungen, d. h. die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} \Delta R(m) &= R_1(m) - R_2(m) = F_2''(m-1) - F_1''(m), \\ \Delta P(m) &= P_3(m) - P_2(m) = F_2''(m+1) - F_3''(m) \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

dargestellt werden durch die gemeinsame Formel, welche ihre theoretische Bestätigung durch Kramers* erfahren hat,

$$\left.\begin{matrix} \Delta R(m) \\ \Delta P(m) \end{matrix}\right\} = 1{,}980 \pm 0{,}00888\,(m + \tfrac{1}{2}) \mp \frac{0{,}665}{2m+1}. \quad (8)$$

Hierbei gelten die oberen Vorzeichen für ΔR, die unteren für ΔP. Die Konstanten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Messungen der A-Bande ermittelt. Ein Vergleich aber mit den entsprechenden Werten der A'-Bande lehrte, daß die Dublettaufspaltung, d. h. obige Gleichung, von der Masse unabhängig war, vermutlich weil sie vorwiegend auf eine Elektronenenergie zurückzuführen ist. Nach dieser Gleichung lassen sich also die Kombinationsbeziehungen der einen Komponente auf die andere umrechnen. Die zur Berechnung verwendeten Kombinationsbeziehungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben worden. Dabei ist besonders den Werten für $\Delta_2 F''(m)$ ein hoher Grad von Genauigkeit zuzusprechen, weil bei diesen auch die Kombinationsbeziehungen der B-, a- und a'-Gruppe mitverwendet werden konnten, die mit der A-Bande den Endzustand gemeinsam haben. Die Werte sind der oben zitierten Arbeit** entnommen worden. Die Verwendung der am direkten Absorptionsversuch gewonnenen Messungen dürfte auch noch den Vorteil haben, daß es sich hier fast ausschließlich um scharfe, überlagerungsfreie Linien handelt. Nur im Kantengebiet ($m = 16$ bis 20) überlagern sich jedesmal

* A. Kramers, ZS. f. Phys. **53**, 422, 1929.
** R. M. Badger und R. Mecke, l. c.

Tabelle 1.

m	A-Bande				A'-Bande			
	$\Delta_2 F_2''(m)$	$F_1''(m) - F_3''(m)$	$\Delta_2 F'(m)$	$\Delta_2 F'(m) + F_3(m+1) - F_1(m-1)$	$\Delta_2 F_2''(m)$	$F_1''(m) - F_3''(m)$	$\Delta_2 F''(m)$	$\Delta_2 F''(m) + F_3(m+1) - F_1(m-1)$
2	14,385	14,172	—	—	13,63	13,47	13,10	12,91
3	—	—	19,496	19,331	19,09	18,99	18,41	18,32
4	25,876	25,814	—	—	24,45	24,38	23,75	23,70
5	—	—	30,594	30,588	—	—	28,94	28,93
6	37,373	37,375	—	—	35,33	35,36	—	—
7	—	—	41,727	41,724	—	—	39,39	39,41
8	48,852	48,917	—	—	46,13	46,18	—	—
9	—	—	52,825	52,908	—	—	49,87	49,99
10	60,317	60,453	—	—	56,97	57,10	—	—
11	—	—	63,916	64,067	62,41	62,53	60,40	60,52
12	71,804	71,953	—	—	67,83	67,98	65,67	65,77
13	—	—	75,015	75,181	73,25	73,42	—	—
14	83,251	83,443	—	—	—	—	76,12	76,31
15	—	—	86,067	48,44	84,12	84,29	—	—
16	94,696	94,98	—	—	—	—	86,62	86,81
17	—	—	96,94	97,37	94,93	95,15	—	—
18	105,98	106,44	—	—	—	—	97,04	97,31
19	—	—	108,24	108,58				
20	117,58	117,94	—	—				
$\Sigma \Delta_2 F(m)$	660,11	661,49	574,82	576,19	578,14	578,85	559,31	559,98
$\Sigma(m+1/2)$	115	115	103,5	103,5	106,5	106,5	106,5	106,5

je zwei Linien. Da es sich aber dabei um Linien der gleichen Serie handelt, so dürften sich bei der angewandten Mittelungsmethode die dadurch bedingten Meßfehler größtenteils wieder kompensieren. Ein leider nicht ganz so einwandfreies und ausgeglichenes Zahlenmaterial steht bei der A'-Bande zur Verfügung. Diese Gruppe kann wegen ihrer geringen Intensität nur im Sonnenspektrum gemessen werden, zudem stören besonders im Kantengebiet des R-Zweiges sehr häufig die breiten Linien der A-Gruppe. Eine Reihe von Linien sind deshalb „blends" von Linien, die nicht derselben Serie angehören und die sich deshalb auch nicht in den Meßfehlern kompensieren können. So ist dieses Material nur lückenhaft und mit einiger Kritik zu verwenden. Einen kleinen Vorteil bringt allerdings der Umstand, daß im Gegensatz zur A-Gruppe hier auch die ungeraden Linien, die dort vollständig fehlen, auftreten. Die Gesamtzahl der verwendeten Linien ist daher eine etwas größere. Verwendet wurden die neuen und zuverlässigen Messungen von Babcock*, die der Verfasser zum Zwecke des Isotopennachweises neu ausgeführt hat. Die Kombinationsbeziehungen sind ebenfalls in Tabelle 1 mitgeteilt, zur Umrechnung der Dublettaufspaltung diente die gleiche Formel wie bei A.

* H. D. Babcock, l. c.

Zur Berechnung des Massenverhältnisses wurden zwei Ausgleichsverfahren benutzt. Unter der Voraussetzung, daß allen Kombinationsbeziehungen die gleiche absolute Meßgenauigkeit (bei A etwa $\pm 0{,}01$, bei A' vielleicht $0{,}05\ cm^{-1}$) zukommt, wurden zunächst alle Kombinationsbeziehungen der Tabelle 1 addiert und dann durch die Summe der Quantenzahlen dividiert, d. h. es wurden die Ausdrücke gebildet

$$\frac{\Sigma \Delta_2 F(m)}{\Sigma (m+\frac{1}{2})} = 4B\left[1 - {}^3/_2 u^2 - 2u^2 \frac{\Sigma (m+\frac{1}{2})^3}{\Sigma (m+\frac{1}{2})}\right].$$

Die u^2-Werte wurden dabei — wie schon erwähnt — aus den bekannten Schwingungsfrequenzen nach der Formel $u = 2B/a$ berechnet. Es zeigte sich, daß diese Werte die Serien recht gut darzustellen vermögen, kleine systematische Fehler schaden aber hier nicht sehr, da sie sich später bei der Differenzbildung wieder größtenteils herausheben. Das Resultat findet sich in Tabelle 2 wiedergegeben. Wäre die Differenz zwischen O^{18} und O^{16} genau gleich 2, so müßte sich ein Wert für $[B]_1 - [B]_2$ gleich $[B]_1/18$

Tabelle 2.

	$O^{16}O^{16}$	$O^{16}O^{18}$	$O^{16}O^{16}$	$O^{16}O^{18}$
$4B$	5,7499	5,4335	5,5646	5,2583
a	1577	(1530)	1427	(1385)
u^2	3,32	3,14	3,78	$3{,}58 \cdot 10^{-6}$
α	(0,012)	(0,0116)	0,013	(0,0125)
$4([B]_1 - [B]_2)$	0,3164		0,3063	
${}^2/_9[B]_1$	0,3194		0,3091	

ergeben. In beiden Fällen sehen wir aber, daß der Wert sichtlich kleiner ausfällt, d. h. daß ein Massendefekt von rund 0,009 pro Masseneinheit (Proton) besteht. Hier fehlt allerdings noch die Korrektur auf $n = 0$. Beim Sauerstoff kennen wir nun nur $[a'']_1 = 0{,}013$ aus den Kombinationsbeziehungen der A, B-, a- und a'-Gruppen. Da aber a sehr weitgehend proportional mit u sein muß (an anderen Bandenspektren können wir diese Regel leicht bestätigen) und wir nur angenäherte Werte brauchen, so läßt sich a auch für die anderen Terme abschätzen (Tabelle 2). Die Korrektur erniedrigt den Massendefekt auf 0,006.

Beim anderen Ausgleichsverfahren wurden nach Formel (3) und (4) von jedem $\Delta_2 F(m)$ getrennt die B-Konstanten bestimmt, zudem noch einige höhere Quantenwerte herangezogen und dann die Einzelwerte ihrem Gewicht nach gemittelt, wobei Kombinationsbeziehungen, die aus überlagerten Linien erhalten worden sind, mit kleinerem Gewicht zur Mittelung kamen. Das Resultat war nahezu dasselbe. Es ergab sich eine Massendifferenz pro Proton von 0,004 bzw. 0,003, so daß wir als Mittelwert einen

solchen von $0{,}004_5$ annehmen möchten, woraus sich das Atomgewicht von O^{18} zu 17,991 berechnet.

In bezug auf den möglichen Fehler der Massenbestimmung möchten wir die Bestimmung von $[4\,B]_1$ sicherlich auf $\pm$ 0,0003 genau erachten. Für die A'-Gruppe können wir höchstens einen etwa viermal so großen durchschnittlichen Fehler ansetzen, so daß die Differenz $[4\,B]_1 - [4\,B]_2$ auf mindestens $\pm$ 0,0015 genau sein sollte. Dies ergäbe eine Genauigkeit der Massenbestimmung von $\pm$ 0,005 pro Proton, wobei wir glauben, den mittleren Fehler eher zu groß als zu klein angesetzt zu haben, um auch noch einen vielleicht noch nicht erkannten systematischen Fehler zu berücksichtigen. Wir haben hiermit allerdings die Meßgenauigkeit von Aston noch nicht ganz erreicht ($\pm$ 0,003), doch ist unser Resultat mit den Messungen von Aston durchaus vergleichbar.

Tabelle 3.

Element	Atomgewicht		Δ der Isotopen	Δ der Elemente
H	1,0078			2,994
He	4,0022			2,010
Li	6,012	7,012	1,000 $\pm$ 0,003	4,002
B	10,014	11,011	0,997 $\pm$ 0,003	1,990
C	12,004			2,004
N	14,008			1,992
O	16,000	**17,991**	**1,991 $\pm$ 0,010**	3,000
F	19,000			1,000
Ne	20,000	(22,005)		14,983
Cl	34,983	36,980	1,997 $\pm$ 0,008	0,993
Ar	35,976	39,971	3,995 $\pm$ 0,007	
Kr	77,926	85,929	8,003 $\pm$ 0,020	

In Tabelle 3 haben wir — zusammen mit O^{18} — die neuen Astonschen Resultate der Massenbestimmungen zusammengestellt. Wir sehen hieraus, daß bei den Isotopen B, Cl und Ar die Massendifferenz ebenfalls kleiner als 1 (pro Proton) ausfällt. Beim Lithium war die Bestimmung des Massendefektes nicht so genau, so daß wir auch hier einen etwas kleineren Wert erwarten möchten. Beim Krypton, wo neun Isotopen mit fast genau 1 betragendem Massenunterschied vorliegen, befinden wir uns im Minimum der von Aston* gefundenen Kurve der Massendefekte, so daß hier eine Änderung des Massendefektes nicht eintritt. Auf Gesetzmäßigkeiten im Massendefekt möchten wir aber beim heutigen Stande der Messungen noch nicht eingehen und hier nur auf die hohen Werte für F (19,000) und Ne (20,000), die in nächster Nachbarschaft zu O^{18} stehen, hinweisen. Daß unserer Wert der Massendifferenz der kleinste der Tabelle ist, dem sei

* F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 510, 1927.

wegen des größeren mittleren Fehlers keine große Bedeutung beigemessen. Wir wollen deshalb unser Resultat auch nur dahin zusammenfassen, daß die Messungen an Bandenspektren eine Massendifferenz der beiden Sauerstoffisotopen ergeben haben, die sicher kleiner als 2,000 ist. Ein Einfluß der Masse auf den Kernabstand des Moleküls scheint in erheblichem Maße nicht zu bestehen.

Es fragt sich nun, ob die Genauigkeit der Massenbestimmung noch gesteigert werden kann. Wir glauben dieses bejahen zu können. Beim Sauerstoff hatten wir den Vorteil, daß ein gut aufgelöstes und gut gelegenes Bandenspektrum (hohe Frequenzgenauigkeit im Roten!) vorlag, welches gleichzeitig genau ausgemessen war und bei dem der Termansatz und die Termdeutung (als $^1\Sigma - {}^3\Sigma$) gesichert war. Nachteilig wirkte aber der Umstand, daß in den Zweigen nur wenig Glieder verwendet werden konnten (etwa jedesmal nur 10 Linien). Demzufolge stand auch nur ein Frequenzbereich von 100 cm^{-1} zur Verfügung und bei einer Frequenzgenauigkeit der einzelnen Kombinationsbeziehung von 0,02 cm^{-1} nur eine Genauigkeit des Einzelwertes bis zu 1 : 5000. Nachteilig ist auch der Umstand, daß hier der Effekt der Kernschwingung nicht ausgenutzt werden konnte. Wenn dieser auch in erster Näherung nur proportional mit $\sqrt{1/\mu}$ verläuft, so erstrecken sich die Banden wegen der größeren dort auftretenden Energiewerte auf einen viel größeren Frequenzbereich, und die meisten spektroskopischen Isotopennachweise sind deshalb gerade beim Schwingungseffekt gelungen. Zudem stehen weit mehr Linien zur Verfügung. Um nur einen Fall zu nennen, so ist durch eine neue Analyse des Boroxydspektrums (es handelt sich um das Molekül $B^{11}O$) durch Scheib* ein durch Kombinationsbeziehungen gesichertes Wellenlängenmaterial von rund 1600 Linien gewonnen worden, das sich im Gelbroten über einen voll ausnutzbaren Bereich von 6000 cm^{-1} erstreckt. Es ist also hier eine sehr weitgehende Ausgleichung der Messungen mit einer Genauigkeit von mindestens 1 : 50000 bis 100000 möglich, was im Massenunterschied etwa 1 : 10000 ausmachen würde, ähnlich beim Li_2. Auf die Massenbestimmungen beim Li_2 und BO soll daher noch zurückgekommen werden.

Für die Massenuntersuchungen standen Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Bonn a. Rh., Physikalisches Institut der Univ., Januar 1930.

* W. Scheib, ZS. f. Phys. **60**, 74, 1930.

Zur Frage der sprungartigen Deformation.

Von **N. Dawidenkow** in Leningrad.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Januar 1930.)

Es wird versucht, die von M. Classen-Nekludowa beobachtete Erscheinung einer sprungartigen Deformation zu erklären, indem man sie als eine Wirkung zweier Tatsachen auffaßt: des plötzlichen Abfalles des Verformungswiderstandes nach dem Anfang des Fließens und der Entfestigung infolge der Rekristallisation.

Die früher veröffentlichte Arbeit* von M. Classen-Nekludowa beschreibt eine bisher noch nicht beobachtete Erscheinung der sprungartigen Schubdeformation. Auf den ersten Blick könnte man den Eindruck erhalten, daß in diesen Versuchen überhaupt eine allgemeine neue Besonderheit der plastischen Deformation zutage kommt. Es ergibt sich jedoch die Frage, ob diese Versuche genügendes Material zu einer so weitgehenden Verallgemeinerung bieten, oder ob sie vielleicht einen Sonderfall vorstellen, der nur unter gewissen Bedingungen auftritt. Uns scheint es vorsichtiger zu sein, gerade das letztere anzunehmen; wie im folgenden gezeigt werden wird, läßt das ganze Bild der Versuche bei nur einer Annahme eine gut übereinstimmende Erklärung zu.

Wenn die Sprünge jede plastische Deformation kennzeichnen sollten, so möchte man sich fragen, weshalb sie nicht bei der üblichen Dehnungsprobe plastischer Stoffe beobachtet werden. Die Antwort könnte nur so lauten: Um die Sprünge zu beobachten, muß man einen ganz reinen Schub vor sich haben, d. h. ein gezwungenes Gleiten in einer bestimmten kristallographischen Ebene, wie es in den Versuchen von M. Classen-Nekludowa der Fall war. Dabei bleibt jedoch das Verhalten des polykristallinen Aluminiums ganz unerklärlich, welches ebensolche knackende Laute ergab wie die Einkristalle trotz der ganz ungeordneten Orientierung der Kristallite.

Um den Vorgang zu erklären, muß man erstens beachten, daß für die Sprünge eine ganz bestimmte Temperatur als notwendige Bedingung vorhanden sein muß: diese Temperatur war für NaCl 230 bis 500°, für Al 450 bis 560°, für Zn die Raumtemperatur, für Messing 410 bis 550°. Das sind Temperaturen, bei denen die Rekristallisation im vollen Gange vor sich geht (sogar die Raumtemperatur bei Zn); da zudem das Erscheinen bei Einkristallen kleiner polykristalliner Neubildungen in der

* M. Classen-Nekludowa, ZS. f. Phys. **55**, 555, 1929.

Nähe der Gleitebenen mikroskopisch nachgewiesen wurde, so liegt es nahe, die Erscheinung gerade mit dem Rekristallisationsprozeß in Verbindung zu bringen. Es ist bekannt, daß die durch Vorrecken erhöhte Elastizitätsgrenze des Metalls bei der Rekristallisation bis zur Ausgangsgröße abfällt (ausgeglühtes Metall). Wenn die Rekristallisation unter Spannung vollführt wird, so haben wir einen gleichzeitigen Vorgang zweier Prozesse: einer Erhöhung der Elastizitätsgrenze infolge der Verfestigung und einer Erniedrigung infolge der Rekristallisation. Wenn beide Prozesse ohne Diskontinuität vor sich gehen, so verfließt die Deformation sprunglos, und umgekehrt, das Erscheinen der Sprünge

Fig. 1.

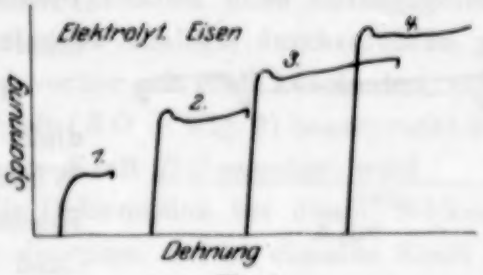


Fig. 2.

weist auf eine Diskontinuität hin. Die letztere muß man in einem Widerstandsabfall beim Beginn der plastischen Deformation suchen, einer sehr bekannten Erscheinung, hauptsächlich bei ausgeglühtem weichen Stahl oder Eisen, welche sich durch das Auftreten der Erhöhung *A* im Spannungs-Dehnungsdiagramm (Fig. 1) kennzeichnet. Köster* und Sachs** haben den Abfall auch bei poly- und monokristallinem Messing beobachtet.

Wir können also annehmen, daß nach der Rekristallisation eine neue Deformation jedesmal mit einem Lastabfall eintritt, d. h. mit einem plötzlichen Sinken des Verformungswiderstandes des Probestabes auf eine endliche Größe. Ein solches Bild beobachten wir z. B. beim Altern des Eisens; in der Fig. 2 werden einige Diagramme wiedergegeben, die von I. Griasnow im Laboratorium des Verfassers erhalten wurden.

Hiernach kann man sich den ganzen von M. Classen-Nekludowa beobachteten Vorgang nach folgendem Schema vorstellen (Fig. 3).

Die Abszisse gibt hier die Zeit, die Ordinate die Kraft (Belastung der Probe) an. Die punktierte Linie *AB* zeigt die Größe der konstanten

* W. Köster, Über das Verhalten von Messing an der Streckgrenze, ZS. f. Metallk. **19**, 309, 1927.

** G. Sachs und H. Shoji, Zugdruckversuche an Messingkristallen, ZS. f. Phys. **45**, 776, 1921.

an dem Probestabe angelegten Last an. Die ausgezogene Linie stellt die Größe des Schubwiderstandes des Probestabes dar (Elastizitätsgrenze als Scherkraft gerechnet).

Fällt in einem gegebenen Augenblick C der Widerstand des Probestabes infolge der Rekristallisation bis auf AB, so ist nach einem Zeitraum Δt der Widerstand des Probestabes um eine unendlich kleine Größe kleiner als die wirkende Kraft, und deshalb beginnt die Verschiebung. Aber in demselben Augenblick tritt die Abfallserscheinung auf, und der Widerstand sinkt plötzlich bis zu D. Dann ist schon die äußere Kraft um einen endlichen Wert größer geworden als der Widerstand des Probestückes, und die Deformation erhält eine Beschleunigung.

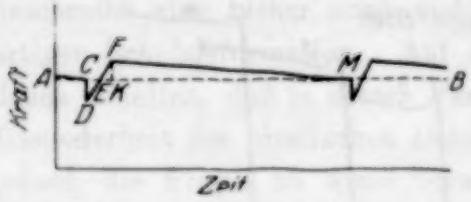


Fig. 3.

Infolge seiner großen Geschwindigkeit kann hier die entfestigende Wirkung des Ausglühens nicht in Erscheinung treten, und der Widerstand der Probe steigt sehr schnell an (die Strecke DE). Im Punkte E erlangt die Last die größte Geschwindigkeit, und ihre kinetische Energie setzt die Deformation auf der Strecke EF fort. In F ist die lebendige Kraft erschöpft, und die Deformation hört auf; der neue Verformungswiderstand des Probestabes wird hierbei um FK größer als die wirkende Kraft.

Die Strecke DF entspricht einer Stufe der Deformation (ein Sprung). Nun treten die Kräfte der Rekristallisation ins Spiel, während welcher sich allmählich die Elastizitätsgrenze wiederum mit der angelegten Spannung ausgleicht, und die Erscheinung wiederholt sich als neuer Sprung. So spielt sich die Deformation ab, wobei die Rekristallisation, jeder Verschiebung folgend, kontinuierlich die erhaltenen Wunden wieder verheilt. Nur durch solches Verheilen kann man jenes paradoxe Aussehen des deformierten Probestabes erklären, welches in der Arbeit von Classen-Nekludowa wiedergegeben ist und welches durch das weitgehende Zusammenhalten der beiden Hälften überrascht.

Es ist leicht zu erkennen, daß alle Beobachtungen, die im Verlaufe des Versuches gemacht wurden, sich gut mit dem vorgeschlagenen Schema decken.

Wir wollen sie der Reihe nach verfolgen.

1. Die Größe des Sprunges der Deformation bleibt konstant, unabhängig von der Belastung (Fig. 4, Classen-Nekludowa).

Diese Beständigkeit läßt sich leicht erklären, wenn man zwei wahrscheinliche Voraussetzungen macht: a) daß die Größe des Abfalles (CD in Fig. 3) bei jeder Belastung konstant bleibt, und b) daß im Verlaufe eines Sprunges der Verformungswiderstand des Probestabes etwa proportional der Deformation zunimmt. Die erste Annahme findet ihre Bestätigung in anderen analogen Erscheinungen, z. B. beim mehrfachen Altern (siehe Fig. 2). Die zweite Annahme kann man wegen der Kleinheit der Deformation selbst als zulässig ansehen.

In diesem Falle muß die plastische Schubdeformation denselben Gesetzen folgen wie die elastische Dehnung eines Stabes (oder einer Feder) unter der Einwirkung einer plötzlich ohne Anfangsgeschwindigkeit angelegten Kraft. Um eine volle Analogie durchznführen, muß man dabei voraussetzen, daß der Stab vorher mit einer konstanten, vollständig ins Gleichgewicht gebrachten Kraft (RO in Fig. 3) beansprucht ist, plötzlich aber eine dem Abfalle gleiche Kraft DC angelegt wird.

Wie bekannt, ist die volle Deformation bei dieser Wirkungsweise der Kraft doppelt so groß wie diejenige, welche dieselbe Kraft DC hervorrufen würde, wenn sie statisch angelegt wäre, und ist (nach dem Gesetz der Additivität) von der konstanten Kraft KD unabhängig. Daher muß bei verschiedenen konstanten Belastungen die durch eine gleiche Beilast hervorgerufene Deformation (die Größe des Sprunges ΔS) die gleiche bleiben (wenn natürlich die Verfestigungszahl sich nicht ändert), was auch beim Versuche beobachtet wurde.

2. Mit jeder Vergrößerung der Belastung wächst auch die Frequenz der Sprünge (Δt vermindert sich, Fig. 5, Classen-Nekludowa). Von unserem Gesichtspunkte aus muß dies bedeuten, daß die Rekristallisationsgeschwindigkeit um so größer ist, je größer die Spannung des Vorreckens oder die erhaltene Deformation ist. Das Vorhandensein einer solchen Abhängigkeit ist eine schon längst festgestellte Tatsache (siehe z. B. Czochralski in Moderne Metallkunde 1924, S. 132).

3. Bei einer gegebenen Belastung vermindert sich mit der Zeit die Frequenz der Sprünge (Δt wächst an, Fig. 5). Diese Dämpfung tritt nur bei kleineren Belastungen vollkommen zutage, und schon von der dritten Belastungsstufe an (wie es die Fig. 5 zeigt) nimmt das Zeitintervall zwischen je zwei Sprüngen einen konstanten Wert an.

Somit darf diese Erscheinung als ein unstetiger Übergangszustand ganz außer acht gelassen werden.

4. Eine Erhöhung der Belastung um 80 g/mm² gleich nach dem Sprung erzeugt bei Messing und Steinsalz einen neuen Sprung. Man

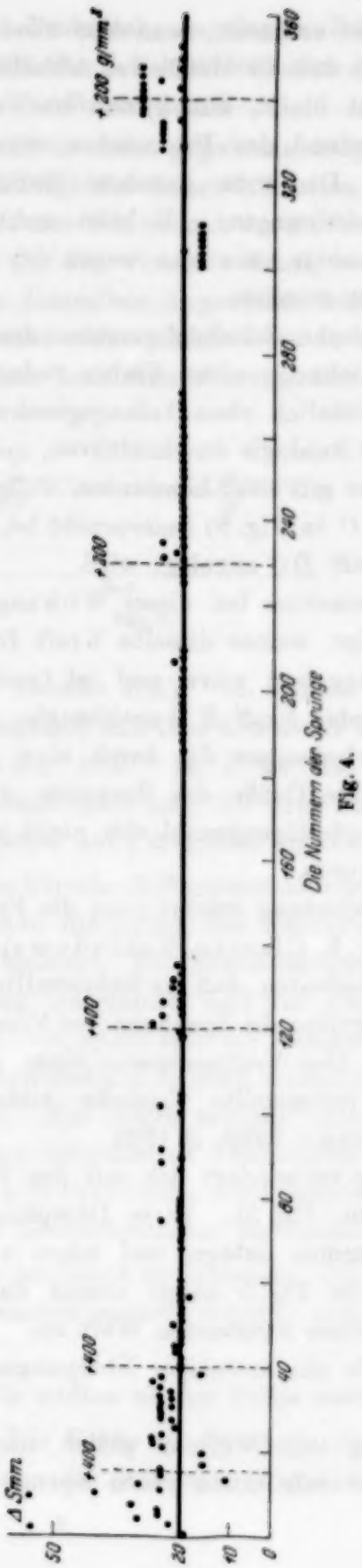

Δ 5mm
50
20
10
0
+400
+400
+400
+200
+200 g/mm²
40
80
120
160
200
240
280
320
360
Die Nummern der Sprünge

Fig. 4.

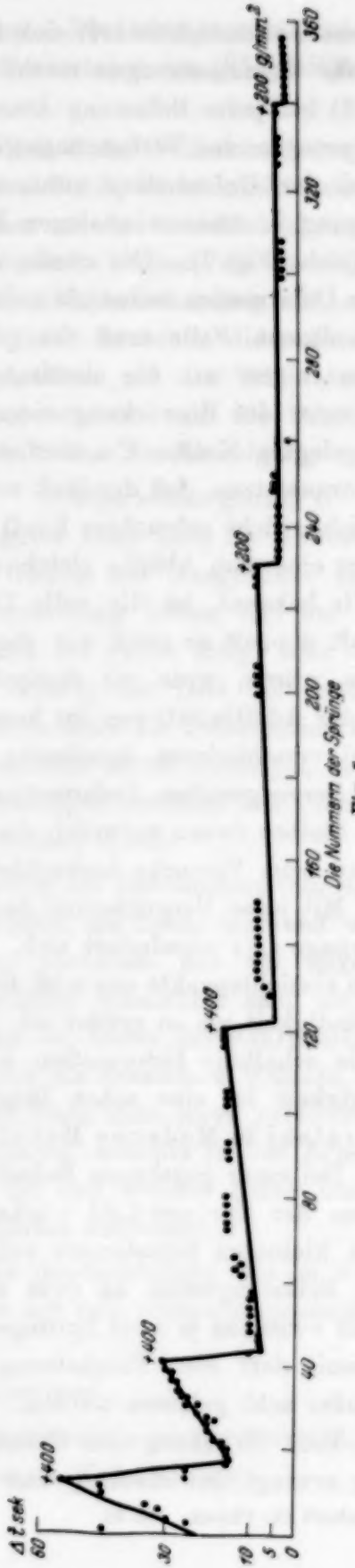

Δ t sek
60
30
10
5
0
+400
+400
+400
+200
+200 g/mm²
40
80
120
160
200
240
280
320
360
Die Nummern der Sprünge

Fig. 5.

sieht, daß 80 g/mm² genau die Erhöhung der Elastizitätsgrenze im Verlauf des Sprunges darstellt, welche durch die Verfestigung nach Abzug der Größe des Abfalles (FK, Fig. 3) erzeugt ist. Hieraus kann man die Geschwindigkeit der Entfestigung bei der Rekristallisation berechnen. So war dieselbe beim Versuche (Fig. 5) etwa 8 g/mm² . sec auf der vierten Strecke, 16 g/mm² . sec auf der fünften usw.

5. Es gibt eine obere und eine untere Temperaturgrenze, zwischen denen Sprünge überhaupt nur nachweisbar sind. Die untere Grenze entspricht offenbar dem Beginn der Rekristallisation, die obere — einem so schnellen Verlauf derselben, daß die einzelnen Sprünge sich zu einem ununterbrochenen Fließen vereinigen.

6. Mit der Erhöhung der Temperatur wächst die Frequenz der Sprünge. Hierin tritt die gut bekannte Abhängigkeit der Rekristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur zutage (I. Czochralski, l. c.).

7. Mit dem Anstieg der Temperatur bleibt die Größe des Sprunges ΔS konstant (Messing), oder sie wächst (Steinsalz und in einigen Fällen Messing). In der Größe des Sprunges ΔS muß sich die Abhängigkeit von der Temperatur zweier Werte widerspiegeln: a) der Verfestigungszahl und b) der Größe des Abfalles. Die Verfestigungszahl (Tangente des Neigungswinkels der Strecke DF im Diagramm) fällt mit steigender Temperatur*, was die Vergrößerung des Sprunges bei gleichbleibender Größe des Abfalles zur Folge haben muß. Die Größe des Abfalles wird auch durch den Anstieg der Temperatur vermindert**, was zur Verkleinerung des Sprunges führt. Somit wirken beide Ursachen einander entgegen, und das Ergebnis hängt davon ab, welche von ihnen den überwiegenden Einfluß erhält. Das erklärt dann die Abwesenheit einer einseitigen Gesetzmäßigkeit bei den Versuchen.

8. Je höher die Temperatur, um so kleiner sind die Belastungen, bei denen die Sprünge beginnen. Hier kommt wieder das bekannte Rekristallisationsgesetz (I. Czochralski, l. c.) deutlich zum Ausdruck, nach dem die Rekristallisationsgrenze um so höher liegt, je schwächer die Verfestigung ist.

Wir wollen hier noch bemerken, daß es M. Classen-Nekludowa trotz aller Bemühungen nicht gelang, die Sprünge bei der Deformation durch einfaches Stauchen (statt durch Schub) zu erhalten, unter im übrigen

* G. Sachs, Mech. Technologie 1925, S. 209.

** E. Körber, Das Problem der Streckgrenze. Internat. Kongr. f. d. Materialprüf., Amsterdam 1928, S. 39.

gleichen Versuchsbedingungen (Temperatur, Stoff usw.) Das ist vielleicht dadurch zu erklären, daß die plastische Deformation beim Stauchen der Probe nicht ganz gleichmäßig vor sich geht und daß die Spannungen im Versuchskörper nicht gleichmäßig verteilt sind. Infolgedessen ist der Gang der Rekristallisation an verschiedenen Orten des Probestabes verschieden, und die Elastizitätsgrenze fällt bis zum Werte der wirkenden Spannung nicht gleichzeitig im ganzen Raume ab; der Effekt wird verschwommen, und der Abfall verschwindet. Offenbar sind beim Schube in einer Ebene die Bedingungen für das Erscheinen der Sprünge günstiger.

Eine analoge Erklärung kann man auch für das Klingen bei der Deformation des Duralumins geben, was in der Arbeit M. Classen-Nekludowa angedeutet wird; nur ist hier der Vorgang umgekehrt (Fig. 6).

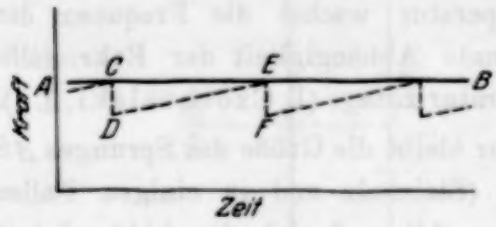


Fig. 6.

Hierbei sei bemerkt, daß bei den gebräuchlichen Prüfmaschinen eine aufgegebene Deformation und nicht eine Belastung an den Probestab angelegt wird; bei dem stetigen Drehen der Kurbel wächst auch die Deformation stetig. Im Falle des Duralumins besteht die Deformation aus dem Auftreten einzelner Fließfiguren, die sehr gut mit bloßem Auge verfolgt werden können. Das Erscheinen jeder solcher Figur ist mit einer plötzlichen Verlängerung des Probestabes verbunden, welche nur auf Kosten der elastischen Dehnung geschehen kann, d. h. sie wird von einer momentanen Entlastung des Probestabes begleitet (Strecke CD). Die nächstfolgende Deformation beim Drehen der Kurbel bringt die Belastung aufs neue bis an die Grenze AB, bei der die Erscheinung an einer neuen Stelle sich wiederholt.

Der Sprung ist auch hier nur in dem Falle möglich, wenn die Schubdeformation mit einem Abfall, d. h. mit einem plötzlichen Fallen des Verformungswiderstandes auftritt; andernfalls würde die Fließfigur allmählich mit der Geschwindigkeit der Einspannvorrichtung der Maschine erscheinen und kein Fallen des Manometers (nach der Fig. 6), welches in der Tat stattfindet, beobachtet werden.

In beiden Fällen also, wie bei Steinsalz so auch bei Duralumin, beobachten wir eine ihrer mechanischen Natur nach gleiche Erscheinung einer diskontinuierlichen, durch das Vorhandensein des Abfalls bedingten Deformation. Nur ist im ersten Falle der den Probestab zu neuem Abfall bringende Vorgang mit der Veränderung des physikalischen Zu-

standes des Stoffes (Rekristallisation) verbunden, im zweiten mit der Veränderung seines mechanischen Zustandes (Dehnung).

Aus dem Gebiete der Stoffkunde kennen wir noch ein Beispiel von diskontinuierlicher Deformation, das sind die bekannten, bei Eisen (weichem Stahl) an der Streckgrenze beobachteten Lüderslinien (Kraftwirkungsfiguren); ihre Natur ist mit den oben beschriebenen Linien beim Duralumin identisch. Bis zur Zeit ist aber das Gebiet der beobachteten sprungartigen Deformation durch diese einzelnen Fälle begrenzt.

Es ist wohl möglich, daß überhaupt jede plastische Deformation nicht fließend, sondern sprungartig vor sich geht, jedoch geben jedenfalls die beschriebenen Versuche dafür keinen Anhalt.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Laboratorium.

Die Anzahl der Dispersionselektronen im Natrium- und Lithiumdampf.

Von **B. Trumpy** in Nidaros.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1930.)

Es wird über einige numerische Berechnungen der Linienintensitäten der Serienlinien des Natriums und Lithiums berichtet. Die Berechnungen sind bis zum fünften Gliede der Hauptserien dieser Elemente erweitert. Die theoretischen f-Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit unseren früheren Beobachtungen überein.

1. Einleitung. In einer früheren Arbeit* haben wir die Intensitäten der zweiten und dritten Hauptserienlinie des Lithiums berechnet, um festzustellen, ob der eigentümliche von uns experimentell gefundene Effekt, daß $\frac{f_n}{f_{n+1}}$ bei der Lithiumserie mit wachsendem n ganz unregelmäßig absinkt, auch von der Theorie wiedergegeben wird.

Das war auch qualitativ der Fall. Dabei haben wir noch einmal auf die Ungenauigkeit, mit welcher diese Berechnungen verbunden sind, aufmerksam gemacht: Die Intensitäten der höheren schwachen Linien sind gegen kleine Variationen der Eigenwerte und des angewandten Atomfeldes sehr empfindlich. Beispielweise sind die nach Hartree bestimmten Eigenwerte bei einer solchen Berechnung der Intensitäten nicht anwendbar und müssen durch den genauen experimentell bestimmten Termwert ersetzt werden.

Den Einfluß einer kleinen Variation des Atomfeldes haben wir früher kurz erörtert. Wir kommen weiter unten, in Verbindung mit den erweiterten Rechnungen, näher auf diese Tatsache zurück.

2. Natrium. Kürzlich hat W. Prokofjew** die Resultate einer Berechnung der f-Werte für die ersten Linien der Natriumhauptserienlinie veröffentlicht. Er hat mir freundlichst mitgeteilt, daß er zu diesem Zweck ein halbklassisches Feld nach Kramers angewandt hat. Eine Vergleichung dieses Feldes mit einem Hartreeschen Felde zeigt*** aber, daß recht große Abweichungen zwischen beiden bestehen. Wegen der großen Empfindlichkeit der Intensitätsbestimmung der höheren Linien haben wir deshalb die Berechnungen aufs neue mit einem angenäherten Hartreefeld ausgeführt und geben die Resultate unten wieder.

---

* B. Trumpy, ZS. f. Phys. **57**, 787, 1929.

** W. Prokofjew, ebenda **56**, 458, 1929.

*** B. Trumpy, l. c. Fig. 3, S. 795.

Natürlich ist nur ein einziges Feld möglich, und nur mit diesem Felde können die Grenzbedingungen der Eigenfunktionen erfüllt werden. Jedoch ist es möglich — wenn man nur eine beschränkte Anzahl von

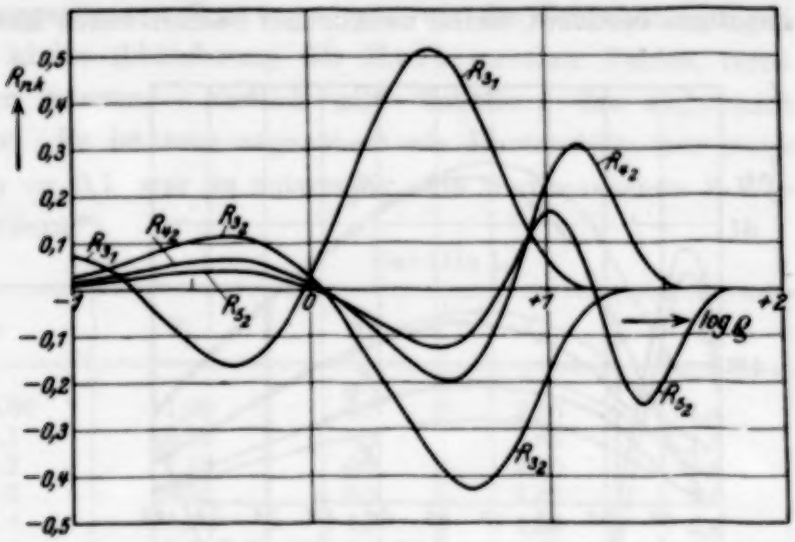


Fig. 1a.
Die normierten Eigenfunktionen R_{3_1}, R_{3_2}, R_{4_2}, R_{5_2} des Natriumatoms.

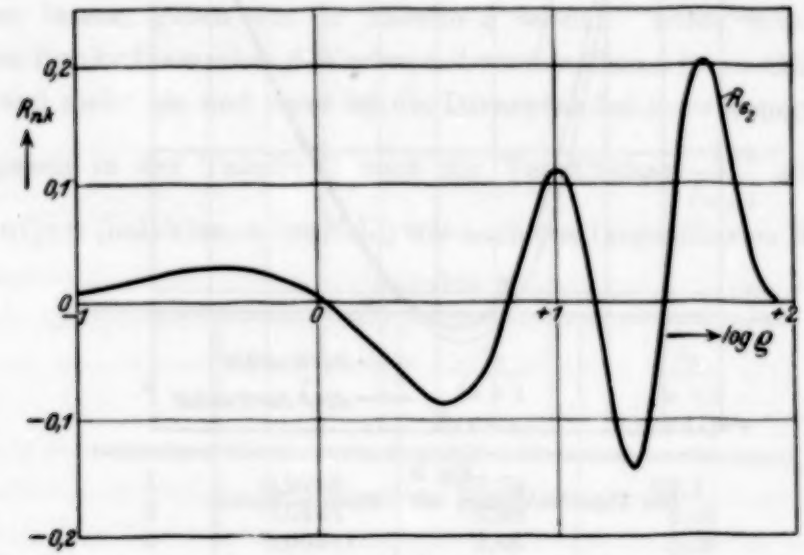


Fig. 1b.
Die normierte Eigenfunktion R_{6_2} des Natriumatoms.

Eigenfunktionen betrachtet —, mit verschiedenen Atomfeldern die Grenzbedingungen bei den numerischen Rechnungen angenähert zu verifizieren. Je mehr Eigenfunktionen betrachtet werden, und je genauer die Grenzbedingungen dabei für alle Eigenfunktionen erfüllt werden können, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit der Erzielung einer richtigen Lösung.

Die sehr zeitraubenden numerischen Rechnungen setzen aber den Untersuchungsmöglichkeiten von selbst eine Grenze.

Wir haben jetzt die Eigenfunktionen der Zustände 3_1 3_2 4_2 5_2 und 6_2 des Natriumatoms bestimmt, indem nach früher beschriebenen Methoden

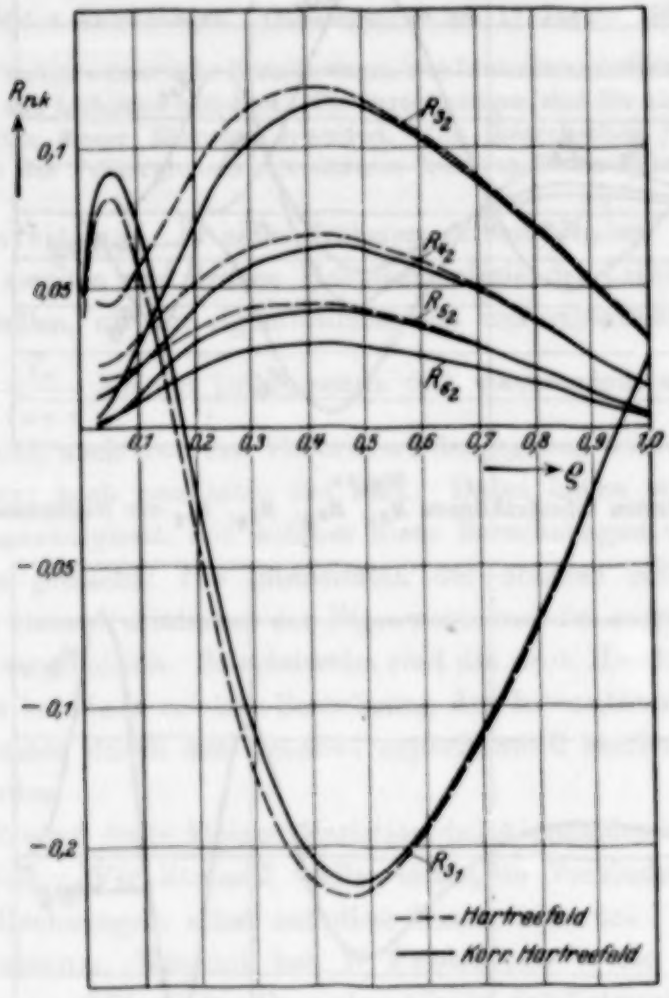


Fig. 2.
Die Eigenfunktionen bei kleinen ϱ-Werten.

gearbeitet wurde. Durch eine asymptotische Lösung wurden die Eigenfunktionen in großen Abständen vom Kern gefunden, und durch eine numerische Integrationsmethode von Störmer wurden dann die Eigenfunktionen nach kleineren Radien ϱ bestimmt. Bei $\varrho = 0$ sollen die Grenzbedingungen erfüllt werden.

Wir geben in Fig. 1 a und b die normierten Eigenfunktionen R_{nk} der Zustände 3_1 3_2 4_2 5_2 und 6_2. Längs der Abszisse ist $\log_{10} \varrho$ aufgetragen. In Fig. 2 wird gezeigt, wie die Eigenfunktionen in der Nähe der Grenze

$\varrho = 0$ verlaufen. Mit einem reinen Hartreefeld* werden die Grenzbedingungen bei $\varrho = 0$ sehr schlecht erfüllt (gestrichelte Kurven). Die Abweichungen gehen für sämtliche Eigenfunktionen in derselben Richtung. Die ausgezogenen Kurven zeigen, wie die Grenzbedingungen, durch eine recht kleine Abänderung des Hartreeschen Feldes, recht gut erfüllt werden können. Endlich gibt Tabelle 1 das angewandte Atomfeld wieder. Es ist sehr angenähert ein Hartreefeld; nur zwischen $\varrho = 1$ und $\varrho = 0{,}1$ war es notwendig, die Hartreeschen Z-Werte etwas zu vergrößern**.

Tabelle 1.

ϱ	Z_p	ϱ	Z_p	ϱ	Z_p
0,00	11,00	0,6	3,25	1,4	1,14
0,1	8,65	0,7	2,65	1,6	1,08
0,2	7,10	0,8	2,20	1,8	1,04
0,3	5,89	0,9	1,82	2,0	1,02
0,4	4,90	1,0	1,55	2,4	1,006
0,5	3,95	1,2	1,28	3,2	1,002

Die f-Werte, die sich aus den so bestimmten Eigenfunktionen berechnen lassen, geben wir in Tabelle 2 wieder. Diese Werte weichen von den Prokofjewschen f-Werten mit wachsendem n (n = Gliednummer) mehr und mehr ab, und zwar ist die Divergenz bei $n = 4$ ungefähr 35 %. Wir geben in der Tabelle 2 auch die Verhältnisse $\frac{f_n}{f_{n+1}}$ sowohl nach Prokofjew (halbklassisches Feld) wie nach uns (angenähertes Hartreefeld).

Tabelle 2.

n	f	$\frac{f_n}{f_{n+1}}$ Trumpy	$\frac{f_n}{f_{n+1}}$ Prokofjew
1	0,9755	67,74	68,7
2	0,0144	5,98	6,46
3	0,00241	2,46	3,03
4	0,00098	—	—

Es gibt also bei den höheren Linien ganz bedeutende Divergenzen, wie wir auch früher*** vorausgesagt haben, und es wird bestätigt, daß eine genaue Berechnung der Intensitäten der höheren Serienlinien eine genaue Kenntnis des Atomfeldes fordert.

* D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 130, 1928.

** Über die Bedeutung von Z_p, siehe B. Trumpy, l. c.

*** B. Trumpy, l. c.

3. Lithium. Wir haben in Verbindung mit experimentellen Untersuchungen über das Intensitätsverhältnis der zweiten zur dritten Linie der Lithiumhauptserie* auch einige Prüfungen der von Hargreaves** ausgeführten Berechnungen gemacht. Dabei haben wir gefunden, daß die Hargreavesschen Berechnungen wegen der Verwendung ungenauer Eigenwerte die Verhältnisse nicht richtig wiedergeben können.

Die experimentellen Untersuchungen gaben das eigentümliche Resultat, daß bei der Lithiumhauptserie das Verhältnis $\frac{f_n}{f_{n+1}}$ (n = Gliednummer) nicht regelmäßig von $n = 1$ herabsinkt, wie es bei allen bis jetzt untersuchten Absorptionsserien der Fall ist, sondern bei $n = 2$ ein sehr

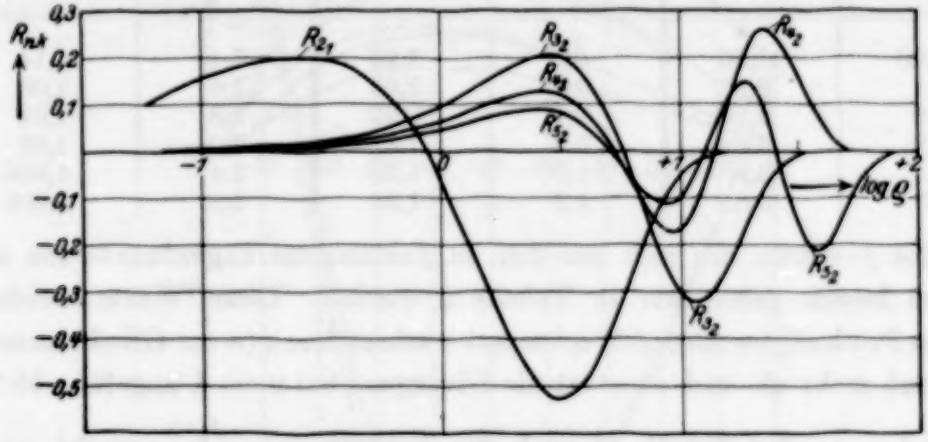


Fig. 3.
Die normierten Eigenfunktionen R_{21}, R_{32}, R_{42}, R_{52} des Lithiumatoms.

deutliches Minimum durchläuft. Wir haben früher durch Berechnungen festgestellt, daß die Theorie diesen interessanten Effekt qualitativ gut beschreibt, indem die Linien 2 und 3 bei den Berechnungen ungefähr gleich groß gefunden wurden.

Wir haben jetzt, um diese interessante Tatsache so gut wie möglich theoretisch quantitativ zu beleuchten, unsere Berechnungen aufs neue genauer ausgeführt und haben sie bis zum nächsten Glied erweitert, um festzustellen, ob das Verhältnis $\frac{f_n}{f_{n+1}}$ von $n = 3$ auch wieder ansteigt.

Wie mehrmals betont, sind die Berechnungen der Intensitäten der höheren Linien mit besonderer Ungenauigkeit verbunden. Die Unregelmäßigkeit des Verhältnisses $\frac{f_n}{f_{n+1}}$ ist aber nach den Messungen recht

* B. Trumpy, l. c.
** J. Hargreaves, Proc. Cambr. Phil. Soc. **25**, 75, 1929.

deutlich und sollte innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Berechnungen gut nachweisbar sein.

Tabelle 3.

ϱ	Z_p	ϱ	Z_p
0,0	6,00	0,8	2,62
0,1	4,98	0,9	2,51
0,2	4,32	1,0	2,42
0,3	3,86	1,2	2,29
0,4	3,46	1,4	2,18
0,5	3,16	1,6	2,11
0,6	2,93	1,8	2,06
0,7	2,75	2,0	2,03

Tabelle 4.

n	$\frac{f_n}{f_{n+1}}$ theor.	$\frac{f_n}{f_{n+1}}$ beob.
1	14	nicht beob.
2	1,17	1,2
3	1,86	1,7

Bei den Rechnungen sind wir auch für Lithium von einem Hartreefeld ausgegangen. Das von Hargreaves angegebene Lithiumfeld müßte jedoch zwischen $\varrho = 2{,}3$ und $\varrho = 0{,}1$ erheblich erhöht werden, um die Grenzbedingungen aller Eigenfunktionen zufriedenstellend zu erfüllen. Das Feld ist etwas gegen das früher bei den qualitativen Berechnungen angewandte Feld geändert und wird in Tabelle 3 wiedergegeben.

Wir zeigen in Fig. 3 die Eigenfunktionen der Zustände 2_1 3_2 4_2 und 5_2 und in der Tabelle 4 die nach diesen Eigenfunktionen berechneten Verhältnisse $\frac{f_n}{f_{n+1}}$. Weiter haben wir die von uns früher experimentell gefundenen Verhältnisse in die Tabelle aufgenommen. In Fig. 4 sind die Resultate graphisch dargestellt. Wie man sieht, stimmen die berechneten mit den experimentellen Werten gut überein. Man muß aber noch mit einer gewissen Ungenauigkeit der

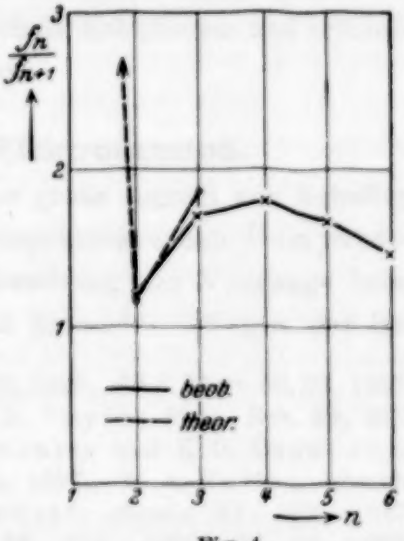


Fig. 4.
Vergleich der beobachteten und berechneten $\frac{f_n}{f_{n+1}}$-Werte.

theoretischen f-Werte der höheren Linien rechnen. Wir schätzen die Fehlergrenze der $\frac{f_n}{f_{n+1}}$-Werte zu 5 bis 10%. Die Unregelmäßigkeit der Variation der $\frac{f_n}{f_{n+1}}$-Werte mit wachsender Gliednummer geht aber so deutlich und klar von den theoretischen Berechnungen hervor, daß eine eventuelle kleine Variation des Atomfeldes diesen charakteristischen Gang der $\frac{f_n}{f_{n+1}}$-Werte nicht abändern kann.

So ist auch in diesem Punkte eine gute Übereinstimmung zwischen der Wellenmechanik und der Erfahrung vorhanden.

Zum Schluß möchte ich gern Herrn K. Dahl für wertvolle Hilfe bei den numerischen Rechnungen meinen besten Dank aussprechen.

Trondhjem, Physikalisches Inst. d. Techn. Hochschule, Januar 1930.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

Über die Elementarvorgänge bei Ionen- und Elektronenstoß.

Von **H. Kallmann** und **B. Rosen** in Berlin-Dahlem.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Dezember 1929.)

Es wird die Umladung der Ionen He^+, Ne^+, Ar^+, N_2^+, N^+, O_2^+, O^+, C^+, CO^+ und CO_2^+ in Helium, Neon, Argon, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Ammoniak und Quecksilber untersucht. Es ergibt sich immer dann gute Umladung, wenn die Neutralisationsenergie des Ions mit der Ionisierungsenergie des umladenden Gases annähernd übereinstimmt. Die quantenmechanische Deutung des der Umladung zugrunde liegenden Prozesses wird gegeben.

Die vorliegende Arbeit ist als Abschluß einer Reihe von Untersuchungen zu betrachten, die mit der Absicht, Klärung in die reichlich widerspruchsvollen Resultate der bisherigen massenspektrographischen Forschung auf dem Gebiete des Elektronen- und Ionenstoßes zu bringen, unternommen wurden. Die Grundlage dieser Untersuchungen und ein Teil der wichtigsten bisherigen Resultate sind bereits vor kurzem veröffentlicht worden*. Hier folgt die Veröffentlichung der ausführlichen Untersuchung.

Wir werden zuerst die bisherigen Ergebnisse kurz zusammenfassen, dann die theoretischen Grundlagen unserer Arbeit diskutieren und schließlich die experimentellen Ergebnisse darstellen.

I. Elementarvorgänge beim Elektronenstoß.

Im Laufe der letzten sechs Jahre ist eine große Anzahl von Arbeiten veröffentlicht worden, die mit einem Massenspektrographen Dempsterscher Art ausgeführt sind und die die Erforschung der Vorgänge beim Stoß langsamer Elektronen zum Gegenstand haben**. Wegen der Be-

---

* H. Kallmann u. B. Rosen, Naturw. **17**, 709, 1929; ZS. f. Phys. **58**, 52, 1929.

** In der neueren Zeit sind erschienen: H. D. Smyth, Phys. Rev. **25**, 452, 1925; Proc. Nat. Acad. **12**, 443, 1926. T. R. Hogness und E. G. Lunn, Phys. Rev. **26**, 44, 786, 1925; **27**, 732, 1926; **30**, 26, 1927. H. A. Barton, ebenda **30**, 614, 1927. H. A. Barton und I. H. Bartlett, ebenda **31**, 822, 1927. H. Kallmann und M. A. Bredig, ZS. f. Phys. **34**, 736, 1925; **43**, 16, 1927. H. Kallmann und K. E. Dorsch, ebenda **44**, 565, 1927. H. Kallmann, Berichte der Réunion Int. de Chimie Physique, S. 107, Paris 1928. C. J. Brasefield, Phys. Rev. **31**, 52, 1928. T. R. Hogness und R. W. Harkness, ebenda **32**, 784, 936, 1928. T. R. Hogness und H. M. Kvalness, ebenda **32**, 942, 1928. R. W. Ditschburn und F. L. Arnot, Proc. Roy. Soc. **123**, 516, 1929. Literatur über Ionenabsorption siehe Fußnote auf S. 66.

schreibung der Apparatur verweisen wir auf die Arbeit von Hogness und Lunn* und auf unsere vor kurzem erschienene Arbeit**, die wir weiter kurz als (I) bezeichnen werden. Die dort benutzten Bezeichnungen werden wir auch hier beibehalten. Es bedeuten also:

IR = Ionisierungsraum,

AR = Raum zwischen den Magnetpolen, den die Ionen auf einer kreisförmigen Bahn durchlaufen, bevor sie zum Elektrometer gelangen,

V_1 = elektronenbeschleunigte Spannung zwischen Glühdraht und Netz,

V_2 = ionenbeschleunigende Spannung zwischen Netz und Platte,

V_3 = ionenbeschleunigende Spannung vor dem Eintreten der Ionen in das Magnetfeld.

Tabelle 1***.

Elementarprozeß	Entstehungsspannung Volt	Energie, bei welcher die Ionen zum ersten Male auftreten können
$N_2 \rightarrow N_2^+$ . . .	16	—
$N_2 \rightarrow N + N^+$ . . .	24	23,5
$O_2 \rightarrow O_2^+$	13	—
$O_2 \rightarrow O + O^+$ . . .	19,5	19
$CO \rightarrow CO^+$	14	—
$CO \rightarrow C + O^+$ . . .	25	23,5
$CO \rightarrow C^+ + O$ . . .	21,5	21,2
$CO_2 \rightarrow CO_2^+$	14	—
$CO_2 \rightarrow CO^+ + O$ . . .	18	20
$CO_2 \rightarrow CO + O^+$ . . .	17	19,5
$CO_2 \rightarrow C^+ + O + O$.	29	27,2
$NO \rightarrow NO^+$	9	—
$NO \rightarrow N^+ + O$ . . .	21	20,5
$NO \rightarrow N + O^+$ . . .	22	21,5
$(CN)_2 \rightarrow (CN)_2^+$ **** . .	13,5	—
$(CN)_2 \rightarrow CN + CN^+$ . .	18	—
$(CN)_2 \rightarrow C_2^+ + N_2$ . . .	17	—
$(CN)_2 \rightarrow C^+ + C + N_2$	22,5	19,7

* T. R. Hogness und E. G. Lunn, Phys. Rev. **26**, 44, 1925.

** H. Kallmann und B. Rosen, l. c.

*** Die Gase CO_2 und $(CN)_2$ sind nur von uns gemessen, N_2, O_2 und CO haben wir neu gemessen. Bei N_2 und CO ergaben sich in Abweichung zu früheren Resultaten nur primäre Prozesse. Bei O_2 finden wir die Bildungsenergie des O^+ etwas tiefer als bisher. Für die Dissoziationswärme von O_2 ergibt sich aus unserer Messung in Übereinstimmung mit optischen Daten ein Wert zwischen 5,5 und 6 Volt.

**** Die Prozesse bei der Ionisierung des $(CN)_2$ werden von uns in einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit ausführlich besprochen.

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen von verschiedenen Autoren sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Nicht eingetragen in diese Tabelle sind die Ergebnisse der Untersuchung atomarer Gase (Hg, Edelgase), deren Ionisierungsarbeit bei weitem genauer aus den optischen Daten bekannt ist; auch die Ergebnisse der Untersuchung in H_2, HCl, H_2O, J_2 und CH_4 haben wir in der Tabelle fortgelassen; denn bei diesen Gasen sind aus den bisherigen Untersuchungen völlig eindeutige Schlüsse auf die Natur der Elementarprozesse, aus denen die Zerfallsionen herrühren, nur schwer zu entnehmen. Vermutlich sind aber die wahrscheinlichsten Prozesse auch in diesen Gasen mit denen im Einklang, die weiter unten an Hand der in Tabelle 1 eingetragenen Beispiele durchdiskutiert werden. Alle sechs in der Tabelle 1 angeführten Gase, sowohl einfachere wie kompliziertere, zeigen beim Stoß langsamer Elektronen eine Reihe gemeinsamer Eigenschaften:

1. Bei allen Gasen und bei jeder Spannung ist bei weitem die Intensität derjenigen Ionenart, die ohne Molekülzerfall durch Entfernen eines Elektrons entsteht, vorherrschend. Diese Ionen werden wir weiterhin als primäre Ionen bezeichnen; ihre Intensität-Spannungskurve setzt bei den in der zweiten Kolonne bezeichneten Werten scharf ein und steigt sehr steil an.

2. Alle Ionen, deren Bildung mit dem Zerfall des ursprünglichen Moleküls verknüpft ist (weiter als Zerfallsionen bezeichnet), haben einen bei weitem flacheren Anstieg der Intensitäts-Spannungskurve. Ihre Intensität übersteigt selten 10 % der Intensität der primären Ionen.

3. Die relative Intensität aller Ionenarten ist vom Druck im IR prinzipiell unabhängig, wenn man von Umladungen (siehe weiter unten) absieht. Alle diese Ionen entstehen somit direkt durch den Elektronenstoß, ohne Mitwirkung eines weiteren Zusammenstoßes.

4. Alle Ionenarten werden beim Durchlaufen des Ionisationsraumes IR und des Magnetraumes AR ungleich absorbiert (umgeladen). Darauf beruht die Druckabhängigkeit ihrer Relativintensität, die die Ergebnisse früherer Arbeiten stark beeinflußte und die Unstimmigkeiten bei verschiedenen Autoren zur Folge hatte.

5. Alle Zerfallsionen entstehen in der Nähe derjenigen niedrigsten Spannung, bei welcher sie energetisch zu erwarten sind. Diese niedrigsten Spannungen sind nach den neuesten Daten berechnet und in der letzten Kolonne der Tabelle 1 angegeben.

Zu der Tabelle 1 ist folgendes zu bemerken: Vergleicht man die aus der Tabelle 1 hervorgehenden berechneten Werte für die Bildungs-

energie der Zerfallsionen mit den experimentell gefundenen, so zeigt sich, daß die Zerfallsionen tatsächlich in der Nähe derjenigen Spannungen entstehen, bei welchen sie energetisch möglich sind. Bei Sauerstoff ist die Übereinstimmung nach unseren neuesten Messungen am besten. Bei Kohlensäure und ebenfalls bei den übrigen Gasen der Tabelle 1 sind kleine, aber deutliche Abweichungen vorhanden, im allgemeinen liegen die experimentellen Werte zu hoch. Nur bei der Bildung von CO^+ und O^+ aus CO_2 findet man die Zerfallsionen schon bei einer kleineren Spannung als der berechneten.

Die Abweichung der gemessenen Werte von den berechneten ist vor allem auf folgende Ursachen zurückzuführen. Erstens sind alle der Berechnung zugrunde liegenden Daten der Dissoziationswärmen noch immer ziemlich unsicher; zweitens lassen sich die Entstehungsspannungen der Zerfallsionen wegen des flachen Anstiegs ihrer Intensität-Spannungskurven nicht allzu genau bestimmen. Durch Vergrößerung des ionisierenden Elektronenstromes ist es meistens möglich, noch etwas tiefere Werte für die Entstehungsspannung der Zerfallsionen zu erhalten. Die in der Tabelle 1 eingetragenen Werte sind durch Extrapolation auf große Elektronenstromdichten gewonnen worden; ein Fehler von etwa 1 Volt in Richtung nach kleineren Spannungswerten scheint bei einigen Gasen daher immer noch nicht ausgeschlossen zu sein. Daß die gemessenen Werte manchmal auch tiefer gefunden werden als die berechneten, könnte zum Teil daran liegen, daß nicht immer ein normales Molekül ionisiert wird, sondern manchmal auch ein Molekül, welches schon einen größeren Betrag von Kernschwingungsenergie am Glühdraht aufgenommen hat.

Aus allen diesen Gründen ist es zurzeit nicht möglich zu entscheiden, ob die besprochenen Differenzen reell sind oder nur auf Ungenauigkeiten der bisherigen Messungen beruhen.

Die Tatsache, daß die meisten der bisher gefundenen Zerfallsionen in unmittelbarer Nähe der errechneten Energie entstehen, zwingt zu der Annahme, daß für das Entstehen dieser Zerfallsionen nicht die Loslösung eines fester gebundenen Elektrons an Stelle des lockerst gebundenen verantwortlich zu machen ist; dann wäre es ja gar nicht zu verstehen, warum die verschiedenen Zerfallsionen, sogar ein und derselben Molekülart, immer in der Nähe der berechneten Zerfallsenergie entstehen.

Wir möchten daher annehmen, daß für die Bildung der Zerfallsionen einzig und allein die Anregung von Kernschwingungen bei den Ionisationsprozessen verantwortlich zu machen ist. Dann läßt sich auch der sehr viel flachere Anstieg der Intensität-Spannungskurve der Zer-

fallsionen durch die allmähliche Anregung des kontinuierlichen Kernschwingungsspektrums gut verstehen.

Es ist deutlich, daß die Bildung der Zerfallsionen auch auf folgendem Elementarprozeß beruhen könnte. Es wird zunächst durch Elektronenstoß ein in den Elektronen angeregtes Molekülion gebildet. Eine solche Bildung ist bekanntlich mit Sicherheit nachgewiesen*. Diese angeregten Molekülionen können nun, sobald ihre Energie ausreicht, durch Augerprozeß zerfallen, und zwar in neutrale und ionisierte Gebilde.

Wir möchten aber glauben, daß im allgemeinen das Auftreten der Zerfallsionen durch die Anregung des kontinuierlichen Kernschwingungsspektrums zu erklären ist. Dabei entspricht bekanntlich der Anregung des kontinuierlichen Kernschwingungsspektrums des Molekülions durchaus nicht immer ein Zerfall in ein normales Atom und in ein normales Atomion (bei zweiatomigen Molekülen), sondern oft ein Zerfall, bei dem eines der entstehenden Gebilde noch angeregt ist**. Aber auch in letzterem Falle ist ein Auftreten der Zerfallsionen auch schon bei den kleinstmöglichen Energien denkbar, nämlich dadurch, daß die Kernschwingungsenergie, sobald sie genügend groß ist, durch einen Augereffekt die Dissoziation herbeiführt. Ist die Übergangswahrscheinlichkeit für einen solchen Augereffekt sehr gering, so werden wir das Auftreten der Zerfallsionen erst oberhalb der berechneten kleinstmöglichen Energie zu erwarten haben.

Außer den bisher besprochenen Primärprozessen, die beim Stoß langsamer Elektronen mit Molekülen oder Atomen vorkommen, sind in unserer Apparatur noch folgende Prozesse zu erwarten: erstens Doppelionisationen, die bei atomaren Gasen, z. B. bei Hg, auch tatsächlich beobachtet worden sind. Bei Molekülen sind sie aber bisher nur sehr selten gefunden worden. Es können ferner durch Stöße der gebildeten Ionen mit ruhenden Molekülen oder mit anderen Ionen sekundäre, bloße Zerfallsreaktionen ausgelöst werden. Solche Zerfallsreaktionen finden, wie wir in (I) gezeigt haben, nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit statt und sind bisher in keinem Falle mit Sicherheit nachgewiesen. Anlagerungsreaktionen scheinen dagegen häufiger vorzukommen, doch kennen wir nur wenige Beispiele, bei welchen sie mit ziemlicher Sicherheit gefunden worden sind, z. B. die bekannte Reaktion

$$H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H$$

im Wasserstoff.

* Zum Beispiel H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.

** G. Herzberg, ebenda **57**, 601, 1929 und Wenzel, ebenda **59**, 320, 1930.

II. Ionisation durch Ionenstoß.

Die bisher besprochenen Erscheinungen beziehen sich auf die Vorgänge bei der Ionenbildung durch den Stoß langsamer Elektronen auf neutrale Atome und Moleküle.

Es gibt aber noch einen ganz anderen Weg, neue Ionen zu schaffen, nämlich den der Umladung. Durchlaufen die Ionen auf dem Wege zum Elektrometer bei den verwendeten Drucken (von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg) eine genügend große Strecke, so machen sich diese Umladungen durch eine besondere Absorption der ursprünglichen Ionen bemerkbar. Im Gebiet der Kanalstrahlen spielen bekanntlich die Umladungen der Ionen eine sehr wesentliche Rolle. Im Gebiet der langsamen Ionen, um die es sich hier handelt, sind diese Vorgänge in der letzten Zeit von verschiedenen Autoren* untersucht worden. Kennard unterscheidet drei Vorgänge, die die Ionenintensität beim Durchlaufen des Weges zum Elektrometer beeinflussen können:

1. Streuung an ruhenden Atomen und Molekülen; eine solche Streuung sollte sich in der Abschwächung des Maximums äußern, ohne daß sich dabei die Gesamtintensität, gemessen an der Fläche unter der Intensitätskurve, wesentlich verändert.

2. Abgabe der kinetischen Energie des stoßenden Ions infolge unelastischer Stöße; dieser Prozeß sollte mit der Verschiebung des Maximums der Ionenintensität verbunden sein.

3. Neutralisation (Umladung), verbunden mit einer Abschwächung der Ionenintensität ohne wesentliche Verbreiterung der Intensitätskurve.

Die Streuung ist bei höheren Drucken stets vorhanden; für die Erforschung der Primärprozesse ist sie aber nicht störend, nur muß man statt des Maximums der Intensitätskurve die Gesamtfläche unter dieser Kurve als Maß der Ionenintensität wählen.

Abgabe von kinetischer Energie findet sowohl nach früheren wie nach unseren neuen Messungen in merklichem Betrage nicht statt, ebensowenig wie das bei den Kanalstrahlen der Fall ist. In keinem Falle haben wir eine bedeutende Verschiebung des Maximums feststellen können. Die unelastischen Stöße der Ionen mit den ruhenden Atomen und Mole-

---

* A. J. Dempster, Phil. Mag. **3**, 115, 1927. G. P. Harnwell, Phys. Rev. **29**, 3, 830, 1928; **31**, 634, 1928. R. B. Kennard, ebenda **31**, 423, 1928. H. D. Smyth und E. C. G. Stueckelberg, ebenda **32**, 779, 1928. Smyth, Harnwell, Hogness, Lunn, Nature **119**, 85, 1927. C. Ramsauer und O. Beeck, Ann. d. Phys. **87**, 1, 1928. F. M. Durbin, Phys. Rev. **30**, 844, 1927. G. P. Thomson, Phil. Mag. **1**, 961, 1926; **2**, 1076, 1926.

külen spielen demnach bei dem verwendeten Druck eine nur untergeordnete Rolle.

Was die Umladungen oder Neutralisationen betrifft, so finden die genannten Autoren eine Reihe von solchen Prozessen, doch zweifeln wir, daß es sich in diesen Fällen immer um Umladungen der von ihnen angenommenen Art handelt.

Die Erscheinung der Umladung spielt aber tatsächlich eine hervorragende Rolle und bildet den Hauptgegenstand unserer weiteren Untersuchungen. Wir werden in ihrem Verlaufe auf die Untersuchungen der obengenannten Autoren noch zurückkommen.

A. Theoretische Betrachtungen.

Die Erscheinung der Umladung hat sich bei unseren Untersuchungen in der in (I) beschriebenen Apparatur in folgender Weise bemerkbar gemacht. Mißt man in reinen Gasen oder auch in Gasgemischen die relative Intensität der verschiedenen, gleichzeitig auftretenden Ionenarten, so findet man eine zum Teil außerordentlich starke Druckabhängigkeit. Es zeigt sich, daß die Veränderung der relativen Ionenintensität nicht vom Druck im Ionisationsraum, sondern hauptsächlich vom Druck im Absorptionsraum (Magnetraum) abhängt; vergrößert man nämlich den Druck im Ionisationsraum allein und läßt den Druck in den übrigen Teilen der Apparatur konstant, so ändert sich die relative Ionenintensität nur sehr wenig, während die absolute Intensität stark mit dem Druck ansteigt. Vergrößert man dagegen den Druck im Absorptionsraum allein, bei gleichbleibendem Druck im Ionisationsraum, so wird die Intensität aller auftretenden Ionenarten geschwächt, wobei sich zwischen der Schwächung (Absorption) der einzelnen Ionenarten sehr große Unterschiede ergeben. Da sich hierbei die Zahl der im Ionisationsraum gebildeten Ionen nicht ändert, so ist diese Erscheinung als Absorption (auf dem Wege zum Elektrometer) zu deuten.

Steigt die relative Intensität der einen Ionensorte mit wachsendem Druck im Absorptionsraum an, so bedeutet dies also, daß diese Ionensorte weniger stark absorbiert wird als die andere. Nun hat sich allgemein gezeigt, daß die primären Ionen am stärksten absorbiert werden und daß in Gasgemischen die Primärionen derjenigen Gassorte am stärksten absorbiert werden, deren Partialdruck überwiegt. Diese von uns gefundene selektive Absorption* ist nicht auf Primärionen be-

* H. Kallmann und B. Rosen, Naturw. **17**, 709, 1929.

schränkt, sondern tritt bei allen Ionenarten auf, wenn man sie durch ein geeignet gewähltes Gas hindurchschickt. Die weitere Untersuchung zeigte allgemein, daß eine selektiv starke Abnahme der Ionenintensität mit wachsendem Druck im Absorptionsraume immer nur dann auftritt, wenn die Neutralisationsenergie eines Ions (d. i. die Energie, die frei wird, wenn sich ein normales Ion mit einem freien, ruhenden Elektron zu einem neutralen, normalen Gebilde vereinigt) nahezu gleich oder größer (bei Molekülen) als die Ionisierungsenergie des absorbierenden Gases ist.

Diesen Absorptionsprozeß kann man folgendermaßen erklären. Ein Ion A^+, das im Ionisierungsraum durch Stoß langsamer Elektronen gebildet wird, wird beim Verlassen dieses Raumes stark beschleunigt (meistens mit 400 Volt in unseren Versuchen). Mit dieser größeren Geschwindigkeit tritt das Ion in den Absorptionsraum hinein, in welchem sich ein ruhendes Gas befindet. Kommt das Ion A^+ in die Nähe eines ruhenden neutralen Gebildes B, so wird, wie wir sogleich beschreiben werden, das Elektron von B, im allgemeinen das lockerst gebundene, eine Zeitlang zwischen A und B hin und her pendeln, und zwar so lange, wie eine genügend starke Wechselwirkung zwischen A und B noch besteht. Schließlich werden die Gebilde auseinanderfliegen, und dabei wird das Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit bei dem einen oder dem anderen Gebilde sein. Ist es bei A^+, so ist dieses zu neutralem A rekombiniert — es hat also ein Ladungsaustausch $A^+ + B = B^+ + A$ stattgefunden. Diesen Prozeß bezeichnen wir im Anschluß an ähnliche Vorgänge in Kanalstrahlen als Umladung. Bei diesem Prozeß braucht sich die kinetische Energie von A nur sehr wenig zu ändern. Als Wirkung des Umladungsprozesses erhalten wir also ein schnell fliegendes, neutrales Gebilde A und ein langsam in irgendeiner Richtung sich bewegendes Ion B^+. Dieses kommt im Massenspektrographen überhaupt nicht zur Messung. Der Umladungsprozeß macht sich in unserer Apparatur also im wesentlichen dadurch bemerkbar, daß sich die Intensität des Ionenstrahls der Sorte A vermindert, da ja die schnell fliegenden neutralen Gebilde A in der Apparatur ebenfalls nicht zur Messung kommen.

Die von uns gefundenen selektiven Absorptionen einzelner Ionenarten möchten wir auf die eben beschriebenen Umladungen zurückführen. Wollte man die beobachteten Absorptionen durch Streuungen erklären, so würde man die massenunabhängige Selektivität nicht verstehen. Wir wollen jetzt einen solchen Umladungsprozeß noch etwas genauer betrachten Wir denken uns das Gebilde A in einem festen Abstande R vom Gebilde B. R sei so groß, daß man die Gebilde A und B noch als einzelne

Gebilde betrachten kann, deren Wechselwirkung nur als Störung zu behandeln erlaubt ist. Zur Zeit $t = 0$ sei das Elektron bei B, und A sei ionisiert. Eine ganz analoge Betrachtung, wie sie Kallmann und London* für die quantenmechanische Energieübertragung zwischen zwei Systemen angestellt haben, läßt sich auf unser vorliegendes System anwenden, nur daß hier die Energieübertragung mit dem Übergang des Elektrons von B nach A oder umgekehrt verbunden ist. Diese Betrachtung ergibt, daß das Elektron zwischen A und B hin und her pendelt, und man kann die Wahrscheinlichkeit W angeben, mit der das Elektron zur Zeit t bei A ist, wenn es zur Zeit $t = 0$ bei B war. $\mathfrak{W}$ berechnet sich als Funktion von R und t aus folgender Gleichung (nur für genügend große Abstände gültig):

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{W} &= \frac{\beta^2}{1+\beta^2} \sin^2 \frac{\pi}{h} (\sigma + W_{AA} - W_{BB}) \sqrt{1+\beta^2}\, t, \\ \beta &= \frac{2\, W_{AB}}{\sigma + W_{AA} - W_{BB}} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

[vgl. Gleichung (16) bei Kallmann und London**]. Die in dieser Formel auftretenden Größen W_{AB}, W_{AA}, W_{BB} sind analog wie bei Kallmann und London mittlere Wechselwirkungsenergien [vgl. Gleichung (8) bei Kallmann und London], sie hängen nur noch von dem Abstande R der beiden Gebilde ab. Die Größe W_{AB} speziell ist die Wechselwirkungsenergie, die dem Übergang des Elektrons von A nach B zugeordnet ist. Die Größe σ ist gleich $N_0 - J_0$, d. h. gleich der Differenz der Neutralisierungsenergie des Ions und der Ionisierungsenergie. Man kann nun aus Formel (1) den Wirkungsquerschnitt Q [vgl. Gleichung (24) bei Kallmann und London] für den Übergang des Elektrons von A nach B berechnen. Er hängt im wesentlichen von der Energiedifferenz σ und von der Größe der mittleren Wechselwirkungsenergie und damit von R ab. Für σ nahezu 0 wird Q am größten und fällt mit wachsendem σ allmählich ab. Da die Wechselwirkungsenergie verhältnismäßig rasch, nämlich wie e^{-KR} abfällt, so ergibt sich für den Wirkungsquerschnitt Q nur ein verhältnismäßig langsames Ansteigen mit σ. Da die Größe des Wirkungsquerschnittes für zwei bestimmte Gebilde A und B von der speziellen Form der Größe W abhängt, hat es keinen Sinn, auf die genauen Formeln

---

* H. Kallmann und F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 207, 1929.

** Untersucht man die Umladung nach einer ganz analogen Methode wie Kallmann und London den Energieaustausch, so erhält man für $\mathfrak{W}$ zunächst einen etwas komplizierteren Ausdruck als den obigen. Insbesondere ergeben sich zwei verschiedene Wechselwirkungsenergien W_{AB}. Man kann aber zeigen, daß für große Abstände obige Formel resultiert.

näher einzugehen, solange W nicht genau bekannt ist. Um die Verhältnisse aber ungefähr übersehen zu können, geben wir in der Fig. 1 die Größe des Wirkungsquerschnittes (Abszisse in willkürlichen Einheiten) für verschiedene σ-Werte (Ordinate, Maßstab in Volt) an, unter der Voraussetzung, daß für sie alle die Wechselwirkungsenergien gleich den Wechselwirkungsenergien eines Wasserstoff-Atoms und eines Wasserstoff-Ions sind. Wie man sieht, steigt der Wirkungsquerschnitt, wenn sich die Energieunschärfe von σ gleich 2 Volt auf σ gleich $^1/_{10}$ Volt ändert, in diesem Spezialfall etwa um das $2^1/_2$ fache. Für σ exakt gleich Null würde nach dieser Betrachtungsweise strenggenommen der Wirkungs-

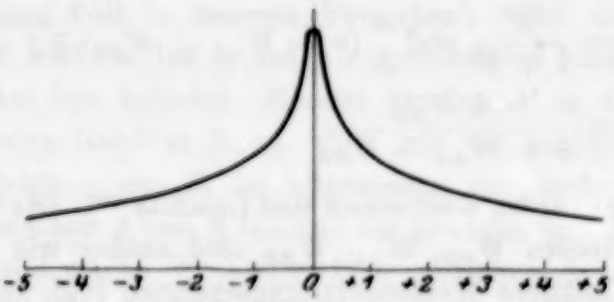


Fig. 1. Größe des Wirkungsquerschnittes in Abhängigkeit von σ.

querschnitt unendlich groß; man muß aber dann den Umstand in Betracht ziehen, daß das Pendeln des Elektrons zwischen den Gebilden A und B nicht beliebig schnell vor sich geht, sondern eine gewisse Zeit braucht. Aus (1) folgt für die Periode eines Hin- und Herganges:

$$\nu = \frac{(\sigma + W_{AA} - W_{BB})}{2h} \sqrt{1 + \beta^2}.$$

Man sieht, daß auch mit abnehmendem σ und zunehmendem Abstand R diese Zeit außerordentlich groß wird. Da aber die Gebilde A und B nur eine kurze Zeit in einem genügend kleinen Abstand aneinander vorbeifliegen, so hat bei zu großem R und zu kleinem σ das Elektron gar keine Zeit, von dem einen Gebilde zu dem anderen überzugehen. Dies kommt darauf hinaus, daß der Wirkungsquerschnitt auch bei σ gleich Null endlich bleibt. Bei den von uns verwandten Ionengeschwindigkeiten ist größenordnungsmäßig der maximale Wirkungsquerschnitt schon bei der Energieunschärfe von σ gleich $^1/_{10}$ Volt erreicht; auch bei einer Geschwindigkeit der Ionen, die der Temperaturbewegung entspricht, würde sich der Wirkungsquerschnitt größenordnungsmäßig nur etwa verdoppeln (wegen des starken Abfalls von W mit R).

Man sieht aus diesen Betrachtungen, daß man im allgemeinen erwarten darf, daß der Wirkungsquerschnitt, d. h. die Absorption, immer dann am größten ist, wenn σ am kleinsten ist. Dadurch wird gerade die von uns gefundene Erscheinung, daß die einzelnen Ionen in ihrem eigenen Gase immer am stärksten absorbiert werden, erklärt. Wir werden weiter sehen, daß auch die Unterschiede der Wirkungsquerschnitte für die einzelnen Ionen gerade von der Größenordnung sind, wie sie sich aus der Fig. 1 ergeben. Weiter haben wir im allgemeinen gefunden, daß je größer σ, desto geringer die Absorption, also um so kleiner der Wirkungsquerschnitt ist. Wir müssen aber besonders betonen, daß quantitative Schlüsse nur bei der genauen Kenntnis der Wechselwirkungsenergie zu ziehen sind, die bisher für solche Atome nicht genügend bekannt ist.

Über die Abhängigkeit der Absorption, d. h. des Wirkungsquerschnittes von σ, ist noch allgemein folgendes zu sagen. Werden Atomionen in einem atomaren Gase umgeladen, so ist der Wirkungsquerschnitt für die Umladung für positive und negative σ gleich groß, vorausgesetzt, daß σ nicht zu groß wird*. In allen anderen Fällen dürfte dies nicht mehr zutreffen. Schießt man nämlich Atomionen in ein Molekülgas, und ist N_0 die Neutralisationsenergie eines Atoms und J_0 die Ionisierungsspannung des Moleküls, d. h. die Energie, die notwendig ist, um aus einem unangeregten Molekül ein unangeregtes Molekülion zu schaffen, so ist, solange N_0 kleiner als J_0 bleibt, $\sigma = N_0 - J_0$ zu setzen. Ist aber N_0 größer als J_0, so sind auch solche Übergänge möglich, bei denen das eine Gebilde angeregt wird (vor allem das Molekülion kernschwingungsmäßig). Für diese Übergänge ist σ in Wahrheit kleiner als $N_0 - J_0$, und es gibt wegen der energetisch nahe beieinander liegenden Kernschwingungen immer Übergänge, für die σ ziemlich klein ist. Solche Anregungen von Kernschwingungen sind in einem gewissen Maße sicher möglich und ja auch schon aus den Anregungen der Bandenspektren bei Elektronenstoß bekannt. Bei den hier betrachteten Prozessen wird eine solche Anregung um so eher auftreten, als der Prozeß der Umladung verhältnismäßig lange Zeit (von der Größenordnung der Periode einer Kernschwingung) andauert. Allerdings wird man annehmen müssen, daß mit steigendem $N_0 - J_0$ die Wahrscheinlichkeit solcher Übergänge im allgemeinen abnimmt.

Ganz analog liegen die Verhältnisse, wenn man ein Molekülion in ein atomares Gas oder ein Molekülgas hineinschickt. Das Resultat ist

* Bei genügend großem positiven σ wäre auch eine Umladung möglich, bei der die Gebilde angeregt werden.

zusammengefaßt folgendes: Atomares Ion in atomarem Gas zeigt im allgemeinen schlechte Umladung sowohl wenn N_0 kleiner, als auch wenn es größer als J_0 ist. In allen anderen Fällen (d. h. wenn eins oder beide der stoßenden Gebilde Moleküle sind) wird ein Ion nur dann schlecht umladen, wenn N_0 kleiner als J_0 ist. Ist N_0 größer als J_0, so kann gute Umladung infolge der Anregung von Kernschwingungen auch bei großer Differenz $N_0 - J_0$ bestehen.

Diese Tatsache, die bei Molekülionen auch für N_0 größer als J_0 relativ gute Umladung erwarten läßt, wird durch die Experimente im allgemeinen bestätigt.

Wir möchten besonders betonen, daß diese Erscheinung nicht darauf beruhen kann, daß in dem Fall N_0 größer als J_0 kinetische Energie gewonnen wird, während in dem anderen Fall N_0 kleiner als J_0 kinetische Energie aufgewendet werden muß; es sind nämlich die im allgemeinen hierbei auftretenden Energiedifferenzen nur von der Größenordnung einiger Volt. Da aber die kinetischen Energien der Ionen bei unseren Versuchen im allgemeinen 400 Volt betrugen, ist die aufzuwendende Energie so klein gegenüber der verfügbaren, daß die Wahrscheinlichkeiten eines Übergangs mit Energieabgabe und eines Übergangs mit Energieaufnahme nicht merklich voneinander verschieden sind. Man erkennt dies unmittelbar und streng aus einer analogen Betrachtung, wie sie Klein und Rosseland für Stöße zweiter Art angewendet haben. Wir gehen nunmehr zu der Darstellung unserer Messungen über.

B. Experimenteller Teil.

a) Meßmethode. Die Erscheinungen der Umladung haben wir nach folgender Methode untersucht. Es wurde in der in (I) beschriebenen Apparatur bei gleichbleibendem Druck im Ionisationsraum der Druck im Absorptionsraum durch Regulierung der Pumpgeschwindigkeit verändert. Diese Methode ist bei der Untersuchung der Umladungserscheinungen nur bei höheren Drucken im Ionisierungsraum zu verwenden. Da, wie unten gezeigt wird, bei molekularen Gasen auch der Druck im Ionisierungsraum die relativen Ionenintensitäten unter Umständen etwas verändern kann, so ist es wünschenswert, auch über eine Methode zu verfügen, bei der die Drucke im IR möglichst klein sind. Es wurde für diesen Fall die Methode dadurch modifiziert, daß man die Gase in beiden Räumen getrennt und unabhängig voneinander einleitete. Für die quantitative Messung ist dies Verfahren weniger geeignet als das erste, weil die Druckmessungen (die ohnehin bei strömenden Gasen und

Verwendung eines McLeods nicht sehr genau sind) dadurch nur ungenauer werden. Außerdem ändern bereits relativ kleine Mengen der zur Absorption verwendeten Gase, sobald sie durch den Spalt aus AR in IR gelangen, die Ionisierungsprozesse in diesem ganz beträchtlich; die Methode der getrennten Gaszuführung haben wir deshalb nur für orientierende Versuche benutzt. Um auch die Absorption an Fremdgasen quantitativ zu verfolgen, haben wir diese in Gasgemischen gemessen: bei der Untersuchung der Absorption der Ionen A^+ im Gas B haben wir im IR ein Gasgemisch aus wenig A und viel B strömen lassen und dann durch Änderung der Pumpgeschwindigkeit den Druck im AR verändert. Die Umladung der A^+ kann dann nur an B erfolgen, und die Zusammensetzung des Gemisches im IR ändert sich bei Druckänderung im AR keineswegs. Die Verwendung dieser verschiedenen Methoden gestattete, die ihnen eigentümlichen Fehler zu eliminieren und die Genauigkeit der Messungen zu erhöhen. Bei den meisten Messungen war der Spalt so eng gewählt, daß Druckdifferenzen bis zu 1 : 100 leicht erreichbar waren.

Die Resultate der Messungen sind in den Tabellen 2 bis 17 eingetragen; es sind dies stets Mittelwerte aus sehr vielen Meßreihen, die zum Teil nach verschiedenen Meßmethoden gewonnen sind. Auf die Angabe absoluter Ionenintensitäten haben wir in den Tabellen meistens verzichten müssen, weil diese von verschiedenen Nebenbedingungen abhängig und daher für die einzelnen Meßreihen verschieden sind. Worauf es hier meistens ankommt, ist aber lediglich die relative Intensität verschiedener Ionenarten, die gleichzeitig gebildet werden. Daß diese von der absoluten Ionenintensität gänzlich unabhängig und reproduzierbar waren, scheint uns ein weiterer Beweis der Zuverlässigkeit der Messungen und der Richtigkeit der Deutung.

Bei den Meßreihen, die die Bestimmung des Druckeinflusses in ein und demselben Gase oder Gasgemische zum Ziele hatten und die stets nacheinander durchgeführt wurden, wurde dagegen auf die Konstanz aller Bedingungen sorgfältig geachtet und diese dadurch immer nachkontrolliert, daß bei Wiederherstellung des Anfangsdruckes auch die absoluten Ionenintensitäten vollständig reproduzierbar waren. Nur Messungen, die dieser Bedingung genügten, wurden für unsere Zwecke ausgewertet.

Zu den Tabellen ist allgemein folgendes zu sagen: Die Drucke sind in der Tabelle selbst angegeben. Wenn nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt wird, sind die Messungen bei $V_1 = 50$ Volt, $V_2 = 2$ Volt und $V_3 = 400$ Volt ausgeführt. Auch die Abhängigkeit der Ionenintensität von V_1 und V_3 haben wir ausführlich untersucht. Die erste ist in (I) be-

handelt und für die hier hauptsächlich interessierende Frage der Umladung ohne Bedeutung; auf die Abhängigkeit von V_3 kommen wir weiter unten zu sprechen. Die Ionen durchliefen im Absorptionsraum einen Weg von ungefähr 15 cm. Das bei unseren Messungen gewonnene Material teilen wir in zwei Gruppen; die eine Gruppe umfaßt alle jene Messungen, die sich mit der relativen Intensität einzelner Ionenarten in verschiedenen Gasen befassen. Die andere Gruppe umfaßt die Messungen der absoluten Schwächung einiger Ionenarten in ihrem eigenen Gase; sie sind unternommen worden, um etwas Genaueres über die absolute Größe der Umladungen aussagen zu können.

b) Selektive Ionenabsorption in verschiedenen Gasen. Wir beginnen mit den Versuchen, die sich mit den relativen Intensitäten verschiedener Ionen befassen. Ehe wir auf die Einzelmessungen eingehen, möchten wir allgemein folgende Bemerkung vorausschicken. Wird eine Ionenart in einem bestimmten Gas bei einem ganz bestimmten Druck um den Bruchteil ε ihrer ursprünglichen Intensität (d. h. der Intensität bei dem Drucke Null im Absorptionsraum) geschwächt, so wird eine andere Ionenart, die z. B. einen doppelt so großen Absorptionskoeffizienten, d. h. die einen zweimal größeren Wirkungsquerschnitt besitzt als die erste Ionenart, um den Bruchteil ε^2 geschwächt. Daraus ergibt sich, daß, sobald überhaupt eine erhebliche Schwächung ε vorhanden ist, ein relativ geringer Unterschied in den Wirkungsquerschnitten schon eine außerordentlich starke Änderung in den durchgelassenen Intensitäten hervorruft. Also bei starker Absorption macht sich ein geringer Unterschied in den Wirkungsquerschnitten in einer starken Änderung der relativen Intensitäten bemerkbar.

Umladung von Stickstoffionen in verschiedenen Gasen. Nachdem wir am Beispiel des Stickstoffs zunächst die Tatsache der selektiven Ionenabsorption im AR festgestellt haben* und nachdem eine Reihe von Beobachtungen das im theoretischen Teil besprochene Resonanzprinzip deutlich erkennen ließ, gingen wir daran, diese Erscheinung systematisch zu untersuchen. Diese Untersuchung haben wir an Stickstoff begonnen. Durch Elektronenstoß entstehen im IR die Ionen N^+ und N_2^+; diese Ionen treten mit 400 Volt Geschwindigkeit in den AR, in welchem sie der Reihe nach an verschiedene Gase umladen konnten. Da die Ionisationsenergie von N 14,5 Volt ist und diejenige des N_2 etwa 16 Volt beträgt, so sollte man erwarten, daß N^+ nur in denjenigen Gasen gut umladet, deren Ionisationsspannung 14,5 Volt nicht wesentlich

* Starke Verschiedenheiten der Ionenabsorption sind schon früher von uns in Gemeinschaft mit Bredig und Dorsch gelegentlich beobachtet worden.

überschreitet, daß dagegen N_2^+ auch noch in Gasen mit bis zu 16 Volt Ionisationsenergie durch Umladung wesentlich abgeschwächt wird.

Als Absorptionsgase haben wir der Reihe nach Stickstoff, selbst Argon, Neon und Sauerstoff gewählt. Die Resultate der entsprechenden Messungen sind in den Tabellen 2 bis 6 eingetragen.

Tabelle 2. Umladung des N^+ und N_2^+ in Stickstoff.
Ionenbeschleunigende Spannung $V_3 = 400$ Volt.

Druck im IR . .	$3 \cdot 10^{-3}$					$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	
Druck im AR . .	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Intensität des N_2^+ .	4000	2000	750	160	40		
Intensität des N^+ .	175	105	85	55	45		
$\frac{\text{Intensität } N^+}{\text{Intensität } N_2^+}$	$\frac{1}{23}$	$\frac{1}{15}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{100}{1}$

Ionisierungsspannungen $J_N = 14{,}5$ Volt, $J_{N_2} = 16$ Volt.

Tabelle 3. Umladung des N^+ und N_2^+ in Stickstoff.

V_3	100 Volt		50 Volt	
Druck im IR	$4 \cdot 10^{-3}$		$3 \cdot 10^{-3}$	
Druck im AR	$8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$
$\frac{\text{Intensität } N^+}{\text{Intensität } N_2^+}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{3}{1}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1{,}7}{1}$

Tabelle 4.
Umladung von N^+ und N_2^+ in Argon und von A^+ in Stickstoff.

Ionenart	Druck im IR: $6 \cdot 10^{-4}$ Ar + $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ N_2	$6 \cdot 10^{-4}$ N_2 + $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ Ar
	Abschwächung bei Vergrößerung des Druckes im AR von $5 \cdot 10^{-5}$ auf $2{,}5 \cdot 10^{-3}$	Abschwächung bei Vergrößerung des Druckes im AR von $4 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$
N^+	1 : 4	1 : 6
N_2^+	1 : 150	1 : 100
A^+	1 : 70	1 : 400

Tabelle 5. Umladung des N^+ und N_2^+ in Ne-He-Gemisch. Abschwächung der Ionenintensität bei Druckerhöhung im AR von $5 \cdot 10^{-5}$ auf $2 \cdot 10^{-3}$.
Druck im IR: $3 \cdot 10^{-4}$ N_2 + $2 \cdot 10^{-3}$ Ne + $5 \cdot 10^{-4}$ He.

Ionenart	He^+	N^+	Ne^+	N_2^+
Abschwächung	1 : 3,5	1 : 1,2	1 : 5	1 : 2

Tabelle 6. Umladung von N^+ und N_2^+ in Sauerstoff.

Ionenart	Abschwächung bei Druckvergrößerung im AR von $3 \cdot 10^{-4}$ auf $1 \cdot 10^{-3}$
N^+	1 : 5
N_2^+	1 : 2

Diesen Messungen kann man folgendes entnehmen: Bei der Absorption der Stickstoffionen in Stickstoff (Tab. 2 u. 3) laden die Atomionen wesentlich schlechter um als die Molekülionen. Auf die Werte der Wirkungsquerschnitte, wie sie sich aus diesen Messungen ergeben, kommen wir weiter unten zu sprechen. Zunächst genügt die Feststellung, daß während die Atomionen bei Druckvergrößerung in AR von verschwindend kleinem Drucke bis auf $2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg nur um das Vierfache geschwächt werden, sind die Molekülionen im selben Druckintervall bereits hundertfach geschwächt. Da der Resonanzdefekt für die Umladung des N_2^+ in Stickstoff gleich Null ist (abgesehen von dem möglichen Vorhandensein von Kernschwingungsenergien im stoßenden Ion oder in dem gestoßenen Molekül) und für die Umladung des N^+ in Stickstoff 1,5 Volt beträgt, so entspricht dieses Ergebnis dem Resonanzprinzip vollkommen.

Die Messungen der Umladung der Stickstoffionen in Argon sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Diese Messungen, wie auch die der Umladungen in Neon sind in Gemischen dieser Gase mit Stickstoff durchgeführt. Die Partialdrucke der Gase sind stets in den Tabellen angegeben. Die Zusammensetzung der Gasgemische war im IR und AR dieselbe.

Bei hohem Argondruck ergibt sich eine sehr starke selektive Absorption des N_2^+, dagegen nur eine schwache des N^+; da die Ionisationsenergie des Argons nur etwas kleiner als die des Stickstoffmoleküls (wahrscheinlich um weniger als 0,5 Volt), höher aber als die des Stickstoffatoms (um etwa 1 Volt) ist, so ist auch dies Ergebnis mit den theoretischen Forderungen im Einklang. In dieselbe Tabelle 4 haben wir auch die Ergebnisse einer Messung eingetragen, die in einem Gemisch von wenig Argon mit viel Stickstoff durchgeführt wurde, wobei die Umladung jetzt, im Gegensatz zu der ersten Messung, im wesentlichen nur an Stickstoffmolekülen geschehen kann; wie man sieht, geht die Umladung des N^+ in Argon doch etwas besser als in Stickstoff vor sich, was vielleicht durch den um etwa 0,5 Volt kleineren Resonanzeffekt zu erklären ist.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Messung der Absorption in Stickstoff und Argon zeigen die Messungen der Absorption in Neon-Heliumgemisch (Tabelle 5), daß die selektive starke Absorption des N_2^+ nunmehr, wie zu erwarten, verschwunden ist; das N_2^+-Ion wird nur unwesentlich stärker absorbiert als N^+. Angesichts der Tatsache, daß die Ionisationsspannungen des Neons wesentlich höher als diejenigen des N und des N_2 (um 5 bzw. 6,5 Volt) sind, dürfte der Unterschied in ihrer Absorbierbarkeit ganz verschwindend sein. Daß die Messung eine etwas stärkere Absorption des Molekülions zeigt, dürfte sich durch Umladung

an Stickstoffmolekülen selbst erklären, die, wenn auch in kleinen Mengen, im Absorptionsraum ebenfalls vorhanden sind.

Wir haben schließlich versucht, die Stickstoffionen in einem Gas absorbieren zu lassen, dessen Ionisierungsenergie näher zu derjenigen des Stickstoffatoms als des Stickstoffmoleküls ist. Als solches absorbierendes Gas haben wir Sauerstoff gewählt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 mitgeteilt. Die Gase wurden getrennt in beide Räume eingeleitet und der Spalt so eng gemacht, daß keine Störung der Ionisierungsprozesse im Ionisierungsraum eintreten konnte. Beim Vergleich der Tabelle 6 mit den Tabellen 3, 4 und 5 sieht man deutlich den Unterschied der Umladung in Sauerstoff gegenüber der Umladung in Gasen, deren Ionisierungsenergie höher als diejenige des N ist, während dort die Umladung des N^+-Ions sehr gering war, ist sie hier beträchtlich und sogar höher als diejenige des N_2^+-Ions. Dies ist dadurch erklärlich, daß der Wert von $N_0 - J_0$ (vgl. S. 71) gegenüber Sauerstoffmolekülen bei N^+ etwa 1,5 Volt, bei N_2^+ aber etwa 3 Volt ist.

Nachdem die Gültigkeit des Resonanzprinzips für die Absorption durch Umladung am Beispiel der Stickstoffionen somit bestätigt wurde, haben wir noch versucht, es an anderen Beispielen zu prüfen — zunächst an Gemischen von Edelgasen, denen spurenweise noch andere Gase zugegeben wurden.

Umladung von Edelgasionen. (Tabelle 7 und 8, vgl. auch Tabelle 4 auf S. 75.) Diese Messungen waren so ausgeführt, daß zunächst nach Herstellung des gewünschten Gasgemisches der Druck im Ionisationsraum einreguliert wurde. Wegen der Enge des Spaltes ist der Druck im Absorptionsraum zunächst verschwindend klein. Durch

Tabelle 7. Umladung des Ar^+ in Ne-He-Gemisch. Abschwächung der Ionenintensität bei Druckerhöhung im AR von $4 \cdot 10^{-5}$ auf $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ (N_2 und H_2O sind als Verunreinigung anwesend). Druck im IR: $5 \cdot 10^{-4}$ Ar + $2 \cdot 10^{-3}$ Ne + $5 \cdot 10^{-4}$ He.

Ionenart	He^+	H_2O^+	Ne^+	N_2^+	Ar^+
Abschwächung	1:4	1:3	1:5	1:4	1:3

Tabelle 8.
Umladung der Ne^+ und He^+ in Argon. Abschwächung der Ioneninten-sität bei Druckerhöhung im AR von $3 \cdot 10^{-4}$ auf $2 \cdot 10^{-3}$ (N_2 und H_2O als Verunreinigung). Druck im IR: $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ Ar + $2 \cdot 10^{-4}$ Ne-He-Gemisch.

Ionenart	He^+	N^+	H_2O^+	Ne^+	N_2^+	Ar^+
Abschwächung	1:1	1:1	1:1,5	1:2,5	1:6	1:10

Verminderung der Pumpengeschwindigkeit der zum Absorptionsraum führenden Pumpen wurde der Druck in diesem langsam erhöht. Die Ionenintensität aller auftretenden Ionen wurde bei verschiedenen Drucken im Absorptionsraum gemessen, wobei zum Vergleich absichtlich auch N_2 und H_2O zugelassen wurden. Als Gasgemisch wurde einmal ein solches gewählt, bei welchem Neon stark überwog (Tabelle 7), ein anderes Mal ein solches, bei welchem viel mehr Argon vorhanden war (Tabelle 8). Die Partialdrucke sind stets in den Tabellen angegeben. N_2 und H_2O waren immer nur spurenweise vorhanden, somit findet in einem Falle die Umladung im wesentlichen nur an Neonatomen, im anderen nur an Argonatomen statt. Von allen auftretenden Ionen zeigen im Argon nur N_2^+ und Ar^+ eine starke Absorption, in Neon hingegen werden die Neonionen am stärksten geschwächt. Allerdings kommt diese Selektivität in der Tabelle 7 nicht sehr stark zum Ausdruck. Dies liegt zum Teil daran, daß der Partialdruck des Kerns im AR nicht sehr groß gewesen ist. Auch ist die absolute Abschwächung der Ne-Ionen in Neon, wie wir weiter sehen werden, wesentlich kleiner als diejenige von Argon-Ionen in Argon. Als Resultat dieser Messungen ergibt sich somit, daß Ar^+ in Neon und Ne^+ in Argon, wenn überhaupt, doch nur wenig absorbiert werden, was bei der großen Differenz der Ionisierungsspannung, die eine Umladung unwahrscheinlich macht, durchaus zu erwarten ist. Die Umladung der Ar^+-Ionen haben wir schließlich auch an Stickstoff untersucht und die Ergebnisse mit den schon früher besprochenen Messungen der Umladung der Stickstoffionen an Argon in der Tabelle 4 vereinigt. Man sieht aus dieser Tabelle, daß Ar^+ im Stickstoff nahezu gleich gut umladet wie N_2^+ in Argon, was auf kleinen Resonanzdefekt hindeutet.

Umladung in CO und CO_2. Weiter wurde die Umladung der Ionen, die bei der Ionisierung des CO_2 entstehen, in CO_2 selbst untersucht. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in der Tabelle 9 eingetragen. Es wurde schon früher erwähnt, daß CO_2^+ dabei am stärksten umladet. Von den anderen Ionen laden O^+, H_2O^+, CO^+ (Resonanzeffekt kleiner als

Tabelle 9. Umladungen in CO_2. Abschwächung der Ionenintensität bei Druckerhöhung im Absorptionsraum von $1 \cdot 10^{-3}$ auf $2 \cdot 10^{-3}$ (H_2O als Verunreinigung).

Ionenart	C^+	O^+	H_2O^+	CO^+	CO_2^+
Abschwächung	1 : 1,6	1 : 3	1 : 2,6	1 : 3	1 : 7

$J_C \sim 11{,}2$ Volt, $J_O = 13{,}5$ Volt, $J_{H_2O} \sim 13$ Volt, $J_{CO} \sim 14$ Volt, $J_{CO_2} \sim 14$ Volt.

1 Volt) mittelstark, das Ion C^+ (Resonanzeffekt etwa 3 Volt) sehr schwach um. Die allgemeine Gesetzmäßigkeit wird somit auch hier bestätigt.

Zum Schluß dieser Messungen haben wir noch die C^+ und CO^+-Ionen, die aus CO entstehen, in verschiedenen Gasen absorbieren lassen. Die Ergebnisse der Absorption in CO selbst sind in der Tabelle 10 mitgeteilt, die Messungen der Absorption in NH_3 gibt die Tabelle 11 wieder. Während bei der Absorption in Kohlenoxyd CO^+ wesentlich stärker als C^+ umladet, ist es bei der Absorption in NH_3 umgekehrt; dies ist auch zu erwarten, da die Ionisierungsspannung des Ammoniaks (etwa 11 Volt) nahe gleich derjenigen des C^+ (11,2 Volt) ist. Diese Messungen sind alle in Gasgemischen ausgeführt. Endlich haben wir noch diese Ionen in Hg (10,4 Volt Ionisierungsspannung) absorbieren lassen, wobei sich ebenfalls C^+ stärker als CO^+ umladet.

Tabelle 10. Umladung der C^+ und CO^+ in CO.

Druck im IR	$5 \cdot 10^{-3}$				
Druck im AR	$3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
$\frac{\text{Intensität } C^+}{\text{Intensität } CO^+}$	$\frac{1}{> 100}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{35}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{0{,}5}$

Tabelle 11. Umladung von C^+ und CO^+ in Ammoniak.

Druck im IR	$5 \cdot 10^{-3}$		
Druck im AR	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
$\frac{\text{Intensität } C^+}{\text{Intensität } CO^+}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{700}$	$\frac{1}{> 1000}$

Betrachtet man die Ergebnisse der soeben dargestellten Versuche, so sieht man, daß die im theoretischen Teil gezogenen Schlüsse tatsächlich von den Experimenten wiedergegeben werden. Es ergab sich durchweg eine kleine Absorption, also schwache Umladung, solange N_0 kleiner als J_0 ist, sobald aber N_0 gleich oder größer als J_0 wird, ist die Umladung erheblich, und zwar scheint es häufig so zu sein, daß die Umladung, wenn es sich um Moleküle handelt, allmählich wieder abnimmt, wenn N_0 erheblich größer als J_0 wird.

c) Messung der absoluten Größe der Ionenabsorption durch Umladung. Alle bisher erwähnten Messungen haben den Nachteil, daß die Versuchsbedingungen bei strömenden Gasgemischen nur schwer konstant zu halten sind, und daß bei getrennter Zuleitung der Gase in IR

und AR die Druckmessungen unsicher sind. Die absolute Schwächung der Ionen, die für quantitative Aussagen über die Wirkungsquerschnitte benötigt wird, ist aus diesen Messungen daher nicht genau zu ermitteln.

Wir haben deshalb für eine Reihe von Gasen — Argon, Neon, Stickstoff und Sauerstoff — genaue Messungen der Absorption im Eigendampf durchgeführt. Sie sind so gemacht worden, daß die Gase nur in IR ein-

Tabelle 12. Umladung des Ar^+ in Argon.

Druck im IR		$4 \cdot 10^{-3}$	
Druck im AR	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Intensität des Ar^+ . .	5500	400	35

geleitet wurden und der Druck im AR nur durch Änderung der Pumpgeschwindigkeit reguliert wurde. Bei diesen Messungen ist stets darauf geachtet worden, daß bei Wiederherstellung der Anfangsbedingungen auch die absoluten Ionenintensitäten stets dieselben wie am Anfang waren. Von diesen Messungen sind diejenigen am genauesten, die am Argon durchgeführt wurden und deren Ergebnisse in der Tabelle 12 eingetragen sind. Bei dieser Messung wurde ganz besonders nicht nur auf die maximale Intensität, sondern auch auf den Gesamtverlauf der Intensitätskurve geachtet. Diese ist in der Fig. 2 eingezeichnet und zeigt deutlich, daß weder eine meßbare Verschiebung des Maximums noch eine merkliche Verbreiterung stattfindet. Dies ist auch ganz allgemein gefunden worden, mit Ausnahme einiger Ionen der komplizierteren Moleküle, deren Intensitätskurven bei Druckerhöhung im Absorptionsraum ungewöhnlich stark verbreitert sind (Streuung).

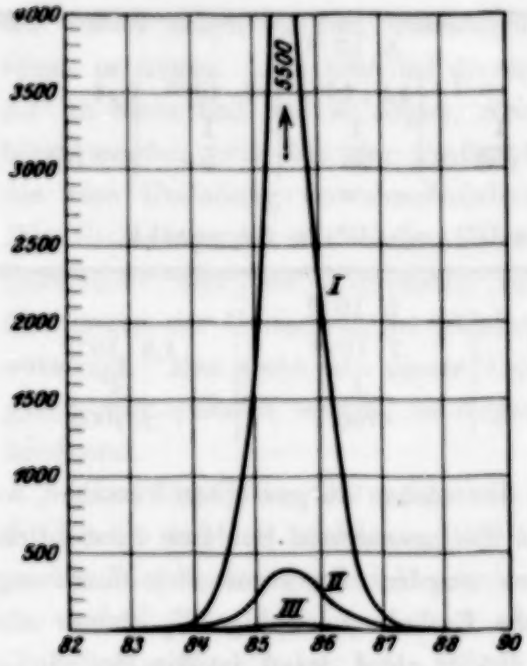


Fig. 2. Umladung von Ar^+ in Argon (Abszisse Ionenintensität, Ordinate magnetische Feldstärke in willkürlichen Einheiten). Druck im IR für alle Kurven $4 \cdot 10^{-3}$ mm. Druck im AR: Kurve I: $5 \cdot 10^{-5}$ mm; Kurve II: $2 \cdot 10^{-3}$ mm; Kurve III: $4 \cdot 10^{-3}$ mm.

Die Messungen der Umladung in Neon haben wir ebenfalls in Kurvenform dargestellt (Fig. 3). Wie diese Kurve und die Tabellen 13 und 14 zeigen, ist die Umladung des Ne^+ in Neon wesentlich schwächer

Tabelle 13. Umladung des Ne^+ in Neon.

Druck im IR	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$		$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	
Druck im AR	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Intensität des Ne^+ . .	125	7	1350	120

Tabelle 14. Umladung des Ne^+ in Neon.

Druck im AR $x \cdot 10^{-3}$ . .	1,5	2,5	3	3,5	4,5
Abschwächung der Ne^+-Intensität im Vergleich zu der Intensität bei verschwindend kleinem Druck im AR . .	1 : 2	1 : 4	1 : 7	1 : 11	1 : 18

als diejenige des Ar^+ in Argon. Eine Verschiebung des Maximums findet auch hier nicht statt, doch kann man aus der Kurve eine merkliche Verbreiterung ablesen. Das Fehlen einer solchen Verbreiterung (die durchaus

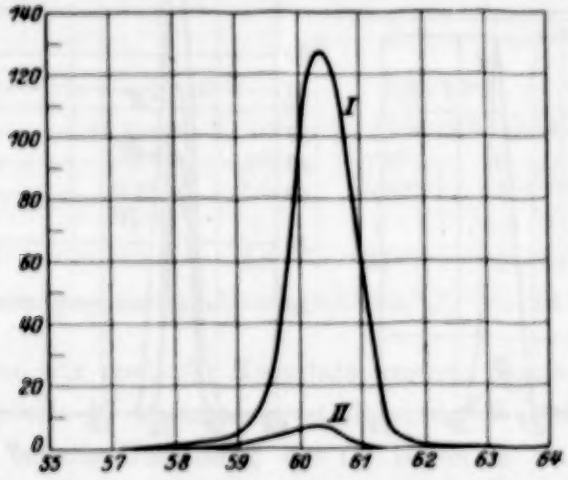


Fig. 3. Umladung des Ne^+-Ions in Neon.
Druck im IR: $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm;
Druck im AR: Kurve I: $5 \cdot 10^{-5}$ mm, Kurve II: $4 \cdot 10^{-3}$ mm.

zu erwarten ist) in Argon hängt vielleicht mit der viel größeren Gesamtabsorption zusammen, die den Verbreiterungseffekt verdeckt.

Tabelle 15. Umladung des He^+-Ions in Helium.

Druck im IR	$4 \cdot 10^{-3}$		$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	
Druck im AR	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$
Intensität des He^+	1000	75	500	13

Tabelle 16. Umladung des He^+-Ions in Helium.

Druck im AR	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$
Abschwächung der He^+-Intensität im Vergleich zu der Intensität bei verschwindend kleinen Drucken im AR	1 : 2	1 : 13	1 : 37

In den Tabellen 15 und 16 sind wie in Fig. 4 die Meßresultate für Helium wiedergegeben. Die absolute Größe der Absorption ist ungefähr gleich derjenigen von Ne^+ in Neon. Eine unsymmetrische Verbreiterung ist deutlich erkennbar.

Weiter geben wir die Resultate der Messungen am Stickstoff, die in der Tabelle 2 bereits mitgeteilt wurden, wiederum in Form einer Kurve an (Fig. 5). Wegen der sehr starken Absorption, die noch erheblich größer ist als die des

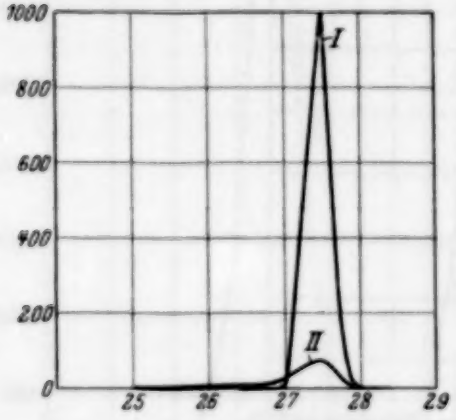


Fig. 4. Umladung des He^+-Ions in Helium.
Druck im IR: $4 \cdot 10^{-3}$ mm.
Druck im AR: Kurve I: $5 \cdot 10^{-5}$ mm,
„ II: $4 \cdot 10^{-3}$ mm.

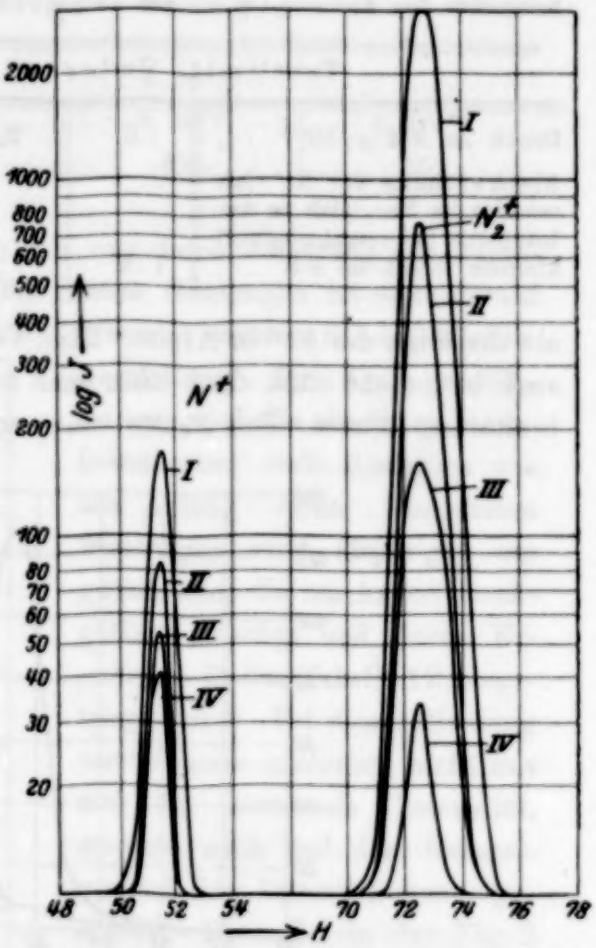


Fig. 5. Umladung der N^+- und N_2^+-Ionen in Stickstoff.
Druck im IR: $3 \cdot 10^{-3}$ mm.
Druck im AR: Kurve I: $5 \cdot 10^{-5}$ „
„ II: $5 \cdot 10^{-4}$ „
„ III: $1 \cdot 10^{-3}$ „
„ IV: $2 \cdot 10^{-3}$ „

Ar^+ in Argon, haben wir die Intensitätskurve logarithmisch eingetragen. Obwohl auch hier die Absorption im eigenen Dampf untersucht wurde, ist die Erscheinung gegen die in Argon und Neon insofern verschieden, als hier zwei Ionenarten gleichzeitig auftreten, von denen, wie wir gesehen haben, nur eine merklich absorbiert wird. Demzufolge kann in

diesem Falle prinzipiell auch der Druck im Ionisationsraum von Einfluß sein, denn auch dort können Umladungen

$$(N^+ + N_2 \rightarrow N + N_2^+ \quad \text{und} \quad N_2^+ + N_2 \rightarrow N_2 + N_2^+)$$

stattfinden, die aber nur für die Atomionen in der Verminderung ihrer Ionenintensität sich äußern können; bei der Umladung eines Stickstoffmolekülions an einem Stickstoffmolekül entsteht nämlich wiederum ein Stickstoffmolekülion, das auch mit gemessen wird. Aus energetischen Gründen ist bei kleinen V_2-Spannungen eine solche Umladung sehr unwahrscheinlich und in der Tat auch nicht gefunden worden.

Bei der Messung bei höheren Drucken im Ionisationsraum (Tabelle 2, letzte Kolonne) haben wir auf absolute Intensitätsangaben verzichten müssen, da die Konstanthaltung aller Bedingungen dann viel schwieriger ist. Es braucht nicht besonders betont zu werden, daß bei ein und derselben Meßreihe, die zur Bestimmung der relativen Ionenintensitäten ausreicht, alle Bedingungen konstant blieben und nur bei der längeren Zeit, die zur Druckeinstellung erforderlich ist, eine Änderung der absoluten Intensität nicht zu vermeiden ist.

Tabelle 17. Umladung der O^+ und O_2^+ in Sauerstoff.

V_1	35				50	
Druck im IR	$3 \cdot 10^{-3}$		$7{,}5 \cdot 10^{-3}$		$3 \cdot 10^{-3}$	
Druck im AR	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Intensität des O^+	40	10	120	6	150	50
Intensität des O_2^+	800	55	2500	4	1000	180
$\frac{\text{Intensität } O^+}{\text{Intensität } O_2^+}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{5{,}5}$	$\frac{1}{21}$	$\frac{1{,}5}{1}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{3{,}5}$

Ionisierungsspannung $J_O = 13{,}5$ Volt, $J_{O_2} \sim 13$ Volt.

Weiter geben wir noch die Resultate unserer Messung am Sauerstoff an, die in der Tabelle 17 zusammengestellt sind. Wie der Vergleich mit Tabelle 2 zeigt, ist die Umladung der O_2^+-Ionen in Sauerstoff geringer als die der N_2^+-Ionen in Stickstoff. Der Unterschied der Absorption beider Ionenarten O_2^+ und O^+ ist auch wesentlich geringer als der der entsprechenden Stickstoffionen; dies ist durch den wesentlich geringeren Unterschied der Ionisierungsspannungen (13,5 Volt für die Atome und etwa 13 Volt für die Moleküle) zu erklären.

Zur Auswertung der Messungen dieses Abschnittes ist folgendes zu sagen: Die Absorptionsmessungen lassen sich durch eine Exponential-Funktion darstellen. Bei der Absorption des Ar^+ in Argon, Ne^+ in Neon und N_2^+ in Stickstoff wurde eine merkliche Abweichung vom Expo-

nentialgesetz nicht festgestellt. Dies besagt, daß diese Ionen einen ungefähr einheitlichen Wirkungsquerschnitt der Umladung besitzen.

Geht man auf die absolute Größe des Wirkungsquerschnitts ein, so ergibt sich folgendes: Für die Umladung von N_2^+ in Stickstoff ist der Wirkungsquerschnitt am größten. Ar^+ in Argon hat einen etwas kleineren Wirkungsquerschnitt, Ne^+ in Neon und He^+ in Helium bei weitem den kleinsten.

Für die absolute Größe des Radius des Wirkungsquerschnitts ergibt sich bei Argon etwa $3 \cdot 10^{-8}$ cm, bei Stickstoff $4{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm. Vergleicht man diese Werte mit denen für Wasserstoff (auf S. 70 berechnet), so ergibt sich die gleiche Größenordnung, nämlich $4 \cdot 10^{-8}$ cm.

Man sieht aus diesen Messungen, daß der Wirkungsquerschnitt der Umladung für die verschiedenen Ionen individuell verschieden ist. Es überlagert sich also über die bloße Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Resonanzschärfe noch eine individuelle Verschiedenheit, die von dem speziellen Bau der Atome abhängt; über diese kann man vom theoretischen Standpunkt ohne Kenntnis der Eigenfunktionen der Atome nichts aussagen.

Schließlich haben wir noch die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Geschwindigkeit der Ionen bestimmt. Theoretisch ist zu erwarten, wie oben ausgeführt, daß der Wirkungsquerschnitt ein wenig mit abnehmender Geschwindigkeit ansteigt. Ionen von 50 Volt Geschwindigkeit müßten etwa einen um 20 % größeren Wirkungsquerschnitt besitzen als solche von 400 Volt. Diese Verschiedenheit lag innerhalb des Bereiches unserer Meßgenauigkeit. Die Messung ergab für 50 und 400 Volt keine merkbare Änderung des Wirkungsquerschnitts.

Wir wollen nunmehr noch kurz auf die Arbeiten der im Anfang genannten Autoren eingehen*. Diese Arbeiten lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Dempster, Kennard, Harnwell, Ramsauer und Durbin haben Ionenabsorption dadurch gemessen, daß sie die mit Kunsman-Elektroden erzeugten Ionen in verschiedenen Gasen bei verschiedenen Drucken absorbieren ließen und daraus Schlüsse auf die absorbierenden Querschnitte und auf die Art der Absorption zu ziehen versuchten. Die Resultate von Dempster beim Durchgang von Wasserstoff- und Heliumionen durch Helium liegen durchaus in der Richtung unserer obigen Ausführungen und Messungen. Kennard findet eine besonders starke Absorption von Cäsiumionen in Argon und deutet diese als Umladungs-

* Siehe Fußnote auf S. 66.

phänomen. Wir glauben nicht, daß diese Deutung zutrifft, da diese Absorption am stärksten mit 20-Volt-Ionenstrahlen ist. Cäsiumionen von 20 Volt können aber gar nicht, bei Berücksichtigung des Energie- und Impulssatzes, Argonionen umladen. Die anderen Autoren finden entweder keine Umladungen, wie man nach Art ihrer Versuche auch zu erwarten hat (Alkali-Ionen in gewöhnlichen Gasen); oder es lassen sich gegen ihre Ergebnisse ähnliche Einwände erheben, wie gegen die Annahmen von Kennard.

Zu der anderen Gruppe von Messungen, bei welchen die Umladung durch Druckvariation im Ionisationsraum untersucht wird, möchten wir nur allgemein folgendes bemerken: Alle Messungen bei relativ hohem Druck im Ionisationsraum und bei Variation dieses Druckes sind allen jenen Undeutlichkeiten unterworfen, die dem Entladungsvorgang bei höheren Drucken anhaften. Ferner könnte bei den bei diesen Messungen verwendeten Drucken schon eine merkliche selektive Absorption der Ionen im Magnetraum vorhanden gewesen sein. Wir glauben, daß wesentliche Resultate jener Autoren ganz im Sinne unserer obigen Ausführungen durch eine solche selektive Absorption sich deuten ließen. Über die Möglichkeit der von ihnen angenommenen Reaktionen wird sich nur dann etwas aussagen lassen, wenn man die selektive Absorption der Ionen eliminiert*.

Wir wollen nun noch kurz unsere Resultate mit den Ergebnissen der Umladungsmessung in Kanalstrahlen vergleichen. Bei den Kanalstrahlen unterscheidet man zwei Arten von Umladungen: die eine, die genau so vor sich geht wie die von uns beschriebene Umladung; die andere, die eigentlich in unserem Sinne keine Umladung ist, tritt ein, wenn ein schnell bewegtes neutrales Teilchen in ein ruhendes Gas eintritt. Dann wird mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit folgender Prozeß jedenfalls auftreten: Das schnelle Teilchen stößt mit einem Gasatom oder Molekül zusammen, sein lockerst gebundenes Elektron wird losgerissen, und das Teilchen fliegt als schnelles, positives Ion weiter. Dies ist nichts anderes als eine gewöhnliche Ionisation durch Stoß, bei der im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Umladungsprozeß die gesamte Ionisierungsenergie aus der kinetischen Energie bezogen werden muß. Dement-

* Anmerkung bei der Korrektur: In einer soeben erschienenen Arbeit (Phys. Rev. **34**, 1426, 1929) versucht J. W. Cox nachzuweisen, daß die Widersprüche in der Bestimmung der Wirkungsquerschnitte in den früheren Arbeiten auf apperative Einflüsse zurückzuführen sind. Beim Durchgang von Li^+ durch Quecksilber findet er, wie zu erwarten, keine Umladung.

sprechend hat man zu erwarten, daß der Wirkungsquerschnitt für die Prozesse der letzteren Art kleiner ist als für die gewöhnlichen Umladungsprozesse. Dieses ist auch tatsächlich in den Kanalstrahlen allgemein beobachtet worden. Da bei den Kanalstrahluntersuchungen die Geschwindigkeit der Ionen im allgemeinen erheblich größer ist als bei unseren Untersuchungen, kann man nicht mehr erwarten, daß sich die Resonanzerscheinungen so deutlich ausprägen wie bei unseren Versuchen. Die Elektronen haben nämlich beim Umladungsprozeß, wenn die Teilchen sehr schnell sind, gar nicht genügend Zeit, um von dem einen Gebilde zu dem anderen überzugehen (vgl. unsere Ausführung auf S. 70). Allgemein ergibt sich in dem Geschwindigkeitsbereich der Kanalstrahlen, daß der Wirkungsquerschnitt erheblich von der Geschwindigkeit abhängen muß (bei langsamen Ionenstrahlen ist eine so erhebliche Geschwindigkeitsabhängigkeit nicht mehr zu erwarten), und weiter ergibt sich bei einer Geschwindigkeit von 10^8 cm/sec, daß der Maximalwirkungsquerschnitt schon bei einer Energieunschärfe von rund 1 Volt erreicht ist. In der Tat findet man bei Kanalstrahlen dieses Geschwindigkeitsbereichs für die wahren Umladungen ein starkes Anwachsen des Wirkungsquerschnitts mit abnehmender Geschwindigkeit. Umladungen von H^+-Kanalstrahlen in verschiedenen Gasen zeigen nicht sehr erhebliche Unterschiede im Wirkungsquerschnitt, immerhin laden H^+-Kanalstrahlen im Sauerstoff noch am besten um, wie es nach dem Resonanzprinzip auch sein müßte.

Wir möchten nicht unterlassen, Herrn E. Franke für die wesentliche Unterstützung, die er uns bei den Messungen gewährt hat, vielmals zu danken.

Der Firma Linde A.-G. danken wir für die bereitwillige Überlassung von Edelgasen.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Über ein Bandensystem des zweiatomigen Kohledampfes.

Von **H. Kopfermann** und **H. Schweitzer** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 14. Februar 1930.)

Ein von Deslandres und D'Azambuja entdecktes Bandensystem wurde in einem Kohlevakuumbogen mit großer Intensität erzeugt, auf Feinstruktur untersucht und einem $^1\Pi$–$^1\Pi$-Elektronensprung des C_2-Moleküls zugeordnet.

1. Deslandres und D'Azambuja* beobachteten in einer kondensierten Entladung durch CO oder CO_2 ein System von nach Violett abschattierten Banden, das sich vom nahen Ultraviolett bis ins Sichtbare erstreckt. Mecke** hat versucht, diese Banden in ein Kantenschema einzuordnen, und macht es auf Grund des Deslandresschen Materials wahrscheinlich, daß dieses Bandensystem dem zweiatomigen Kohledampf zugehört, da die Schwingungsniveaus des oberen Zustandes ziemlich nahe mit denen des oberen Zustandes der Swanbanden zusammenfallen. Die Sicherheit dieses Schlusses ist aber bei der Dürftigkeit der Deslandresschen Angaben nicht sehr groß, solange keine Feinstrukturanalyse dieser Banden vorliegt.

Da wir das Deslandressche Bandensystem in einem Kohlevakuumbogen mit großer Intensität beobachten konnten, haben wir eine Feinstrukturanalyse der uns zugänglichen Banden gemacht und das Kantenschema so weit ergänzt, daß die zur Bildung einer Kantenformel notwendigsten Differenzen vorhanden waren. Das Resultat dieser Analyse zeigt, daß es sich tatsächlich um ein Bandensystem des C_2-Moleküls handelt, und zwar um einen $^1\Pi$–$^1\Pi$-Übergang.

Als unsere Arbeit im wesentlichen fertiggestellt war, wurden wir durch Herrn Lochte-Holtgreven auf eine von ihm gemeinsam mit Dieke kürzlich veröffentlichte Notiz*** aufmerksam gemacht, die ebenfalls eine Analyse der Deslandresschen Banden enthält. Ihre Resultate stimmen, soweit es sich aus dieser kurzen Mitteilung ersehen läßt, sowohl bezüglich der Art des Elektronensprunges als auch bezüglich der Molekülkonstanten

* C. R. **140**, 917, 1905.

** Phys. ZS. **28**, 521, 1927.

*** Nature, 11. Januar 1930, S. 51; siehe auch R. C. Johnson, Nature, 18. Januar 1930, S. 89.

mit den unseren überein. Eine Diskussion ist aber erst nach dem Erscheinen ihres vollständigen Zahlenmaterials möglich.

2. Der Vakuumbogen brannte in einer Hartglaskugel von 20 cm Durchmesser mit horizontalen, diametral gegenüberliegenden Ansätzen, in die die Kohlenhalter eingeführt werden konnten. Die Kohlenhalter waren in einem Metallgehäuse, das als Metallschliff die Enden der Ansatzrohre abschloß, mittels gestauchter Tombakrohre beweglich, so daß das zum Zünden und Regulieren des Bogens nötige Hin- und Herschieben der Kohlenhalter von außen her vorgenommen werden konnte. Es wurden gewöhnliche Bogenlampenkohlen mit einem Durchmesser von etwa 10 mm benutzt. Die Betriebsstromstärke betrug 20 bis 25 Amp. Senkrecht zu den Kohlenhaltern war nach vorwärts ein horizontaler langer Ansatz mit Quarzfensterverschluß angeblasen, durch den das Licht der Aureole des Bogens mit Hilfe einer Linse auf den Spalt des Spektrographen abgebildet wurde. Um die beim Brennen spurenweise auftretenden Verunreinigungen zu beseitigen, trug die Kugel weite, mit Ätzkali gefüllte Ansätze. Das Quarzfenster mußte öfters abgekittet und gereinigt werden, da es sich trotz der Länge des Beobachtungsansatzes mit fein verteilter Kohle beschlug. Nach Ausglühen der Kohle in einer Edelgasatmosphäre* zeigte der bei laufender Pumpe brennende Bogen das Swanspektrum**, die Deslandresschen Banden und ein oder zwei noch nicht analysierte Bandensysteme, die mit großer Wahrscheinlichkeit auch dem C_2 angehören. CN-, CO- oder CH-Banden konnten nicht beobachtet werden. Man hat also in dieser Anordnung (bis auf Atomlinien) das reine Spektrum des zweiatomigen Kohledampfes.

Als Spektralapparat wurde ein Dreiprismenspektrograph von Zeiss und ein großer Steinheilapparat mit Uvioloptik und großem Plangitter (80000 Striche) benutzt. In der vierten Ordnung betrug die Dispersion im Violetten bei einer Kamerabrennweite von 2 m etwa 2,3 Å. Es wurde in dritter und vierter Ordnung photographiert. Beide Ordnungen waren fast gleich hell. Die Aufnahmezeiten betrugen 1 bis 2 Minuten. Als Vergleichsspektrum dienten die Eisenlinien, die mit Hilfe von Spaltblenden so über und unter die Banden gedruckt wurden, daß sie diese von beiden Seiten her überlappten. Zur Ausmessung der Platten diente ein kleiner Zeisscher Komparator. Die Meßfehler betrugen etwa 0,02 Å.

* Der Firma Linde sind wir für die freundliche Überlassung des Edelgases zu Dank verpflichtet.

** Von dem auch die bis jetzt noch nicht beobachtete Kantenfolge $\Delta n = 3$ im Roten zu sehen ist.

was bei $\lambda = 3852$ Å etwa $0{,}15\,\mathrm{cm}^{-1}$ entspricht. Alle Relativmessungen sind also mit Fehlern dieser Größe behaftet. Die absoluten Werte, die sich aus der Ausmessung verschiedener Platten ergaben, schwankten etwas mehr. Das liegt wohl daran, daß Vergleichslichtquelle und Kohlebogen nicht an gleiche Stelle gebracht werden konnten*.

3. Tabelle 1 zeigt das von uns beobachtete Kantenschema des Systems. Leider ließen sich die Bandkanten nicht weiter nach Rot verfolgen, da sie von 4300 Å an von den intensiven Swanbanden so überdeckt werden, daß unsere Dispersion ein sicheres Identifizieren der Kanten nicht mehr erlaubt. Die von Deslandres und D'Azambuja angegebenen Kanten bei $\lambda\lambda = 4373$ und 4681 Å gehören sicher nicht zu diesem System.

Tabelle 1. Schema der Schwingungszahlen der Bandkanten.

n' \ n''	0	1	2	3
0	25 952	24 370		
1	27 714	26 132	24 575	
2	29 405	27 824		24 735
3		29 420	27 865	

Die Kanten lassen sich durch folgende Deslandressche Formel beschreiben:

$$\nu = 25\,952 + (1789{,}14\,n' - 23{,}0\,n'^2 - 4{,}16\,n'^3) - (1594{,}8\,n'' - 12{,}7\,n''^2).$$

Es wurden Feinstrukturanalysen der Banden $\lambda\lambda = 4102$, 3852 und 3607 gemacht. Alle anderen Banden waren so stark von Nachbarbanden überlappt, daß bei unserer Dispersion eine Analyse Schwierigkeiten bereitete**. Die Tabellen 2, 3 und 4 geben die Meßresultate an den drei Banden. Wegen der hohen Temperatur des Bogens sind die Linien relativ breit, so daß sie in unmittelbarer Nachbarschaft der Kanten nicht sicher zu trennen waren. Die betreffenden Linien sind deshalb weggelassen. Das Intensitätsmaximum in den einzelnen Banden liegt etwa bei $j = 20$ und nimmt nur langsam nach größeren j-Werten ab. Die Linien sind einfach. Mit ziemlicher Sicherheit können wir sagen, daß in unmittelbarer Nachbarschaft der Nullinie außer dieser noch zwei Linien ausfallen. Jede Bande besteht aus zwei R- und zwei ihnen annähernd gleich inten-

* Dadurch können sich bei verschiedenen Aufnahmen durch minimale Ortsveränderungen beider Lichtquellen die beiden Spektren auf der photographischen Platte etwas gegeneinander verschieben.

** Aus diesem Grunde konnten bei $\lambda = 4102$ und $\lambda = 3607$ die Rotationslinien auch nicht bis zu hohen j-Werten verfolgt werden.

Tabelle 2. Frequenzen der Linien der (0,1)-Bande (4102).

j	R_1	R_2	P_1	P_2	$R(j+1)$ $-P(j-1)$
1				24379,16	
2	24392,79		24376,91		17,90
3		24397,06		374,76	24,75
4	401,66		373,10		31,78
5		406,54		371,73	38,87
6	411,97				45,84
7		417,57			
8	423,89				
9		430,16			
10	437,13		370,16		
11		444,19		371,11	81,59
12	451,75		372,33		88,48
13		459,59		373,76	95,70
14	468,03		375,87		102,75
15		476,51		377,95	109,80
16	485,67		380,86		116,81
17		494,76		383,62	123,87
18	504,73		387,30		130,85
19		514,47		390,67	137,96
20	525,26		395,27		145,01
21		535,68		399,35	151,79
22	547,06		404,65		158,96
23		558,31		409,44	165,99
24	570,64				

siven P-Zweigen. Q-Zweige wurden nicht beobachtet. Die einzelnen Rotationslinien sind folgendermaßen definiert:

$$R(j) = F'(j) - F''(j-1),$$
$$P(j) = F'(j) - F''(j+1).$$

Die Kombinationsbeziehungen

$$\Delta' = R(j+1) - P(j-1) = F'(j+1) - F'(j-1) \sim 4B'(j+\tfrac{1}{2})$$

bzw.

$$\Delta'' = R(j) - P(j) = F''(j+1) - F''(j-1) \sim 4B''(j+\tfrac{1}{2}),$$

durch welche die unteren bzw. die oberen Terme eliminiert werden, sind in der vierten bzw. fünften Spalte der Tabellen angegeben. Ersichtlich stimmen die Δ' von 3852 und 4102 und die Δ'' von 3852 und 3607 überein, wodurch die richtige Einordnung der Übergänge (0,0), (0,1) und (1,0) im Kantenschema erhärtet ist.

Aus der Beziehung

$$\Delta \sim 4B(j+\tfrac{1}{2})$$

ergeben sich dann eindeutig die Rotationsquantenzahlen j, die jeweils in den ersten Spalten der Tabellen angegeben sind.

Tabelle 3. Frequenzen der Linien der (0, 0)-Bande (3852).

j	R_1	R_2	P_1	P_2	$R(j+1) - P(j-1)$	$R(j) - P(j)$
1				25963,40		
2	25979,51		25960,77		17,80	18,74
3		25981,20		958,61	24,82	22,59
4	985,59		956,77		31,91	28,82
5		990,52		955,16	38,88	35,36
6	995,65				46,04	
7		26001,20				
8	26007,69					
9		013,62				
10	019,66					
11		026,57				
12	033,80		953,65			80,15
13		041,12		954,62	95,54	86,50
14	049,19		956,13		102,45	93,06
15		057,07		957,58	109,69	99,49
16	065,82		959,88		116,76	105,94
17		074,34		962,07	123,86	112,27
18	083,74		965,26		130,83	118,48
19		092,90		968,01	137,83	124,89
20	103,09		971,65		144,72	131,44
21		112,73		975,01	151,89	137,72
22	123,54		979,54		158,81	144,00
23		133,82		983,44	165,90	150,38
24	145,36		988,75		172,84	156,61
25		156,38		993,10	180,05	163,28
26	168,70		999,21		186,86	169,49
27		180,14		26004,31	193,82	175,78
28	193,03		26011,01		200,74	182,02
29		205,05		016,78	207,67	188,27
30	218,51		024,07		214,70	194,44
31		231,48		030,38	221,71	201,10
32	245,78		038,65		228,43	207,13
33		258,81		045,57	235,34	213,24
34	273,99		054,46		242,03	219,53
35		287,60		061,73	249,11	225,87
36	303,57		071,58		255,96	231,99
37		317,69		081,58	262,89	236,11
38	334,47		089,95		267,54	244,52
39		349,12		098,33	279,67	250,79
40	369,62		109,51		283,26	260,11
41		381,59		118,58	290,33	263,01
42	399,84		130,59		296,75	269,25
43		415,33		139,96	303,73	275,37
44	434,32		152,88		310,45	281,44
45		450,41		162,73	317,28	287,68
46	470,16		176,37		323,91	293,79
47		486,64		188,58	330,71	298,06
48	507,08		201,20		235,66	305,88
49		524,24		212,26	344,16	311,98
50	545,36		227,39		350,74	317,97
51		563,00		238,89	357,43	324,11
52	584,82		254,05		364,04	330,77
53		602,93		266,88	371,42	336,05

j	R_1	R_2	P_1	P_2	$R(j+1) - P(j-1)$	$R(j) - P(j)$
54	625,47		283,52		377,25	341,95
55		644,13		296,10	383,85	348,03
56	667,37		313,19		390,41	354,18
57		686,51		326,50	397,28	360,01
58	710,47		344,60		403,54	365,87
59		730,04		358,15	409,98	371,89
60	754,58		377,07		416,51	377,51
61		774,66		391,13		383,53
62			410,72			
63				425,38		

Tabelle 4. Frequenzen der Linien der (1, 0)-Bande (3607)*.

j	R_1	R_2	P_1	P_2	$R(j) - P(j)$
9		27775,37			
10	27781,31				
11		787,64			
12	794,30		27713,92		80,38
13		801,01		27714,30	86,71
14	808,36		715,15		93,21
15		815,62		716,07	99,55
16	823,36		717,38		105,98
17		830,96		718,68	112,28
18	839,32		720,75		118,57
19		847,62		722,60	125,02
20	856,63		725,45		131,18
21		865,56		728,06	137,50
22			730,91		
23				733,68	
24			737,75		
25				741,06	
26			745,53		
27				749,15	
28			754,55		
29				758,70	
30			764,64		
31				767,65	
32			775,83		
33				780,77	

Das Charakteristische im vorliegenden Bandensystem ist der abwechselnde Linienausfall in den einzelnen Zweigen, der ein sicherer Beweis dafür ist, daß es sich um ein Molekül mit gleichen Kernen ohne Kernspin handelt.

Zur genauen Bestimmung der B-Werte und damit der Termgrößen wurde lediglich die Bande $\lambda = 3852$ Å herangezogen, da hier die Ober-

* Hier überdecken sich die ersten Linien der R- und P-Zweige so, daß sie nicht sicher zu messen sind.

schwingungen $\Delta n = 0$ wegen ihrer kleinen Intensität so wenig stören, daß man bei ihr die Linien bis zum 60. Gliede in R- und P-Zweigen leicht verfolgen kann. Die von uns gefundenen Δ-Werte ließen sich mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung in guter Annäherung in der Form

$$\Delta = 4B(j+\tfrac{1}{2}) + 8D(j+\tfrac{1}{2})^3$$

darstellen. Wir fanden als Resultat dieser Ausgleichsrechnung für den oberen Zustand

$$B'_1 = 1{,}7726, \qquad D'_1 = -7{,}012 \cdot 10^{-6},$$
$$B'_2 = 1{,}7715, \qquad D'_2 = -6{,}891 \cdot 10^{-6}$$

und für den unteren

$$B''_1 = 1{,}6064, \qquad D''_1 = -6{,}299 \cdot 10^{-6},$$
$$B''_2 = 1{,}6068, \qquad D''_2 = -6{,}320 \cdot 10^{-6}.$$

Die zugehörigen Trägheitsmomente sind

$$J' = 15{,}62 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2},$$
$$J'' = 17{,}22 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}.$$

Berechnet man mit Hilfe der angegebenen B-Werte und der aus dem Kantenschema bekannten Grundschwingungsfrequenzen ω_0 nach der Kratzerschen Beziehung die Größen

$$D = -\frac{4B^3}{\omega_0^2},$$

so erhält man

$$D'_1 = -6{,}960 \cdot 10^{-6},$$
$$D'_2 = -6{,}947 \cdot 10^{-6}$$

für den oberen Zustand und

$$D''_1 = -6{,}519 \cdot 10^{-6},$$
$$D''_2 = -6{,}525 \cdot 10^{-6}$$

für den unteren Zustand — in genügender Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen D-Werten.

Mit Hilfe der gefundenen B-Werte kann man nun das Termschema des Systems angeben. Die einzelnen Rotationsterme spalten mit zunehmender Laufzahl zweifach auf — „σ-Verdopplung“ — wobei jeweils einer der zwei Terme wegen des fehlenden Spins „verboten“ ist. Der Termausfall ist so, daß im Anfangszustand bei geradem j jeweils der tiefere der beiden Terme, bei ungeradem j der höhere nicht vorhanden ist. Im Endzustand liegt es wohl umgekehrt; doch ist unsere Meßgenauigkeit nicht so groß, daß wir das mit Sicherheit sagen können.

Aus allen diesen Tatsachen geht hervor, daß die Deslandresschen Banden ein $^1\Pi$–$^1\Pi$-Übergang des C_2-Moleküls sind. Die Frequenz des reinen Elektronensprunges berechnen wir zu

$$\nu_0 = 25\,969{,}29\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Aus dem Kantenschema ergibt sich nach der Methode von Birge und Sponer für den unteren $^1\Pi$-Zustand eine Dissoziationsarbeit von etwa 6 Volt. Doch ist dieser Wert wegen der geringen Kantenzahl nicht sehr genau. Da man annehmen muß, daß das untere $^1\Pi$-Niveau zu den tiefen Zuständen des C_2-Moleküls gehört, so hat man als Zerfallsprodukte bei der Dissoziation dieses Zustandes auch nur die tiefsten Terme des C-Atoms zu berücksichtigen. Von den Elektronenkonfigurationen des Moleküls, die zu diesen Atomzuständen führen, kommt unseres Erachtens nur

$$1s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 3s\sigma^2\ 2p\pi^3\ 3p\sigma\ ^1\Pi$$

in Frage, d. h. also dieselbe Elektronenanordnung, die auch den Endzustand der Swanbanden charakterisiert, nur mit antiparallelem Spin*. Da die Dissoziationsarbeit des unteren Zustandes der Swanbanden auf 7 Volt angegeben wird, so hat man also zu erwarten, daß der untere Zustand der Deslandresschen Banden etwa 1 Volt über dem Grundzustand der Swanbanden liegt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns den Zeissschen Prismenapparat zur Verfügung gestellt hat, sei auch an dieser Stelle gedankt. Besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. Ladenburg für die freundliche Überlassung des Gitterapparates, ohne den die Untersuchung nicht möglich gewesen wäre.

* Dieselbe Vermutung sprechen auch Dieke und Lochte-Holtgreven aus. Der obere $^1\Pi$-Zustand ist auf mehrere Weisen zu realisieren, so daß wir über seine Elektronenkonfiguration nichts aussagen möchten.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 15.)

Beugung von Molekularstrahlen.

Von **I. Estermann** und **O. Stern** in Hamburg.

Mit 30 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1929.)

Trifft ein Molekularstrahl (H_2; He) auf eine Kristallspaltfläche (Li F) auf, so zeigen die von ihr gestreuten Strahlen in allen Einzelheiten eine Intensitätsverteilung, wie sie den von einem Kreuzgitter entworfenen Spektren entspricht. Die aus der Gitterkonstante des Kristalls berechnete Wellenlänge hat für verschiedene m und v den von de Broglie geforderten Wert $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$.

Die folgende Arbeit enthält die Beschreibung der Versuche, die in diesem Jahre im hiesigen Institut zum Nachweis der von de Broglie vorausgesagten Wellennatur von Molekularstrahlen unternommen wurden. Hierzu wurde die Reflexion und die Streuung von Molekularstrahlen aus Helium oder Wasserstoff an einer Kristallspaltfläche untersucht. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie in der Arbeit von Knauer und Stern*, doch wurde eine Reihe von Änderungen an der Apparatur vorgenommen, die im folgenden an geeigneter Stelle beschrieben werden sollen. Teil I enthält die Versuche, die der eine von uns (Stern) von Januar bis April ausgeführt hat**, über deren Resultate bereits kurz in den Naturwissenschaften*** berichtet wurde. Teil II gibt die von uns gemeinsam unternommenen Versuche wieder.

Teil I.

Obwohl die hier beschriebenen Versuche durch die in Teil II geschilderten weit überholt sind, sollen sie hier noch kurz wiedergegeben werden, da sie den ersten sicheren Beweis für das Auftreten von Beugungserscheinungen am Kreuzgitter bei Molekularstrahlen enthalten. Den Ausgangspunkt bildeten die Versuche von Knauer und Stern über die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Kristallorientierung. Damals wurden die beiden in Fig. 1 und 2 gezeichneten Orientierungen

* F. Knauer und O. Stern, U. z. M. Nr. 11, ZS. f. Phys. **53**, 779, 1929.

** Die Versuche stellen eine Fortsetzung der Arbeit von Knauer und Stern dar. Da Herr Knauer zu meinem großen Bedauern wegen eigener Untersuchungen die weitere Mitarbeit an den Versuchen einzustellen wünschte, mußte ich die Versuche zunächst allein weiterführen. Stern.

*** O. Stern, Naturwissensch. **17**, 391, 1929.

untersucht. In der „geraden" Lage (Fig. 1) steht die eine der beiden in der Kristalloberfläche liegenden Hauptachsen senkrecht auf der Einfallsebene. Bei der anderen Lage (Fig. 2) war der Kristall in seiner Ebene um 45° gedreht. Im folgenden soll diese Lage des Kristalls, bei der eine Hauptachse des Oberflächengitters gleichnamiger Ionen senkrecht zur Einfallsebene steht, als 0-Lage bezeichnet werden. Die Drehwinkel des Kristalls in seiner Ebene werden von ihr aus gezählt und im folgenden kurz als „Drehung" bezeichnet. Fig. 1 entspricht also der Drehung 45°.

Der Apparat wurde nun so umgebaut, daß nicht nur die beiden genannten Lagen untersucht werden konnten, sondern daß der Kristall

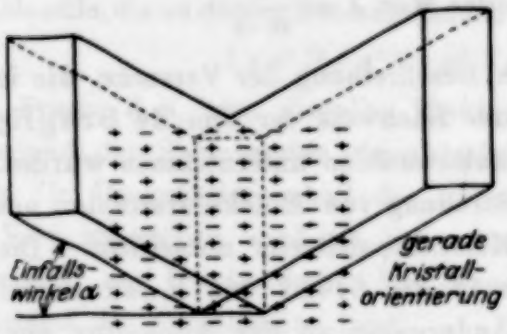


Fig. 1.

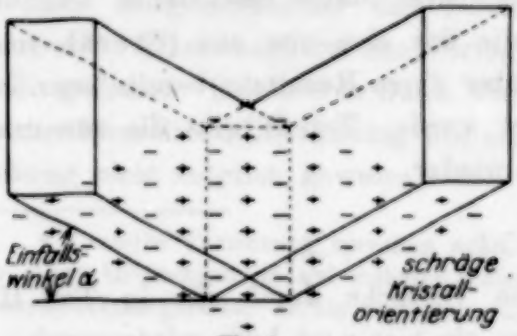


Fig. 2.

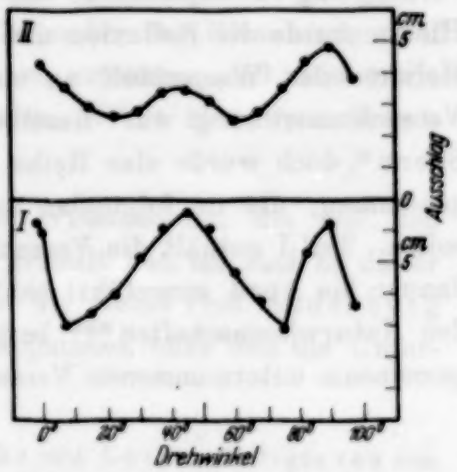


Fig. 3. Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Kristallorientierung.

mit Hilfe eines Zahnrades und einer von außen durch einen Schliff zu betätigenden Schnecke stetig in seiner Ebene gedreht werden konnte. Das Resultat dieses Versuches bei einem Einfallswinkel von 10°* gibt Kurve I (Fig. 3). Das Reflexionsvermögen hat in den beiden früher untersuchten Lagen (Drehung 0° und 45°) ein Maximum. Die Schärfe des Maximums bei 0° ist sehr beträchtlich, eine Drehung um $7^1/_2{}^0$ setzt das Reflexionsvermögen auf die Hälfte herab. Dieses Verhalten legte die Vermutung

* Unter dem Einfallswinkel verstehen wir stets den Winkel zwischen einfallendem Strahl und Kristalloberfläche (Glanzwinkel), kleine Einfallswinkel bedeuten also flachen Einfall.

nahe, daß bei der Nullstellung außer dem reflektierten Strahl auch noch gebeugte Strahlen in den Auffängerspalt gelangten, die bei einer geringen Verdrehung des Kristallgitters ihre Lage stark änderten, so daß sie nicht mehr in den Auffängerspalt hineinkamen. Theoretisch sind solche Beugungsmaxima zu erwarten, wenn nicht, wie in der Arbeit von Knauer und Stern angenommen, das gemeinsam aus positiven und negativen Ionen aufgebaute Gitter als Kreuzgitter wirkt, sondern nur das Gitter gleichnamiger Ionen. Die Theorie (siehe Anhang) zeigt, daß im letzten Falle Beugungsspektren auftreten sollten, die für die zu erwartenden de Broglie-wellenlängen einen Winkel von etwa 8° bis 9° mit dem reflektierten Strahl bilden und nahezu (bis auf 1 bis 2°) in der Strahlebene liegen. Dabei verstehen wir unter der „Strahlebene" diejenige Ebene, die durch die Strahlrichtung und die lange Kante des Rechtecks, das den Quer-

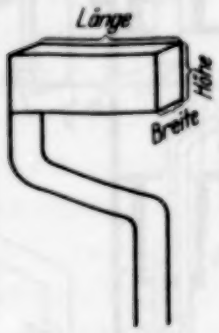


Fig. 4. Auffänger.

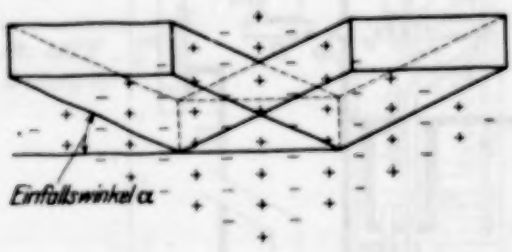


Fig. 5. „Hochkant" auffallender Strahl.

schnitt (5 × 0,5 mm) des Strahls bildet, bestimmt ist. Der Strahl fiel bei diesen Versuchen so auf die Kristalloberfläche, daß die lange Kante dieses Rechtecks zur Kristalloberfläche parallel war (vgl. Fig. 1 und 2). Solche Maxima mußten bei den benutzten Apparatdimensionen (Höhe des Auffängerspalts 5 mm, Breite 0,5 mm, Abstand vom Kristall 15 mm; siehe Fig. 4) noch mit in den Auffänger hineingelangen. Die Theorie ergibt weiter, daß bei einer geringen Drehung des Kristalls die erwähnten Beugungsspektren teilweise aus der Strahlebene herausrücken, evtl. bei weiterer Drehung gar nicht mehr zustande kommen. Ferner ergibt die Theorie, daß bei größeren Einfallswinkeln dieser Effekt schwächer wird. In Übereinstimmung damit steht Kurve II (Fig. 3), die mit einem Einfallswinkel von 20° aufgenommen wurde und wesentlich flachere Maxima aufweist. Diese Annahme erklärt zugleich das merkwürdige Resultat von Knauer und Stern, daß bei tiefer Strahltemperatur (100° K) ein Maximum des Reflexionsvermögens bei etwa 20° Einfallswinkel gefunden wurde. Denn bei dieser Temperatur kommen infolge der größeren de Broglie-wellen-

länge die Beugungsmaxima erst bei etwa 20° Einfallswinkel zustande. Um diese Beugungsspektren direkt untersuchen zu können, wurde der Apparat so umgebaut, daß der Strahl „hochkant" auf den Kristall auffiel, so daß jetzt die Strahlebene mit der Einfallsebene zusammenfiel (Fig. 5). Dies wurde dadurch erreicht, daß der Kristall jetzt horizontal am Kristallhalter befestigt wurde, während er früher vertikal angebracht war (vgl. Fig. 6 und 7), und der Strahl entsprechend um den Einfallswinkel $11^1/_2{}^0$

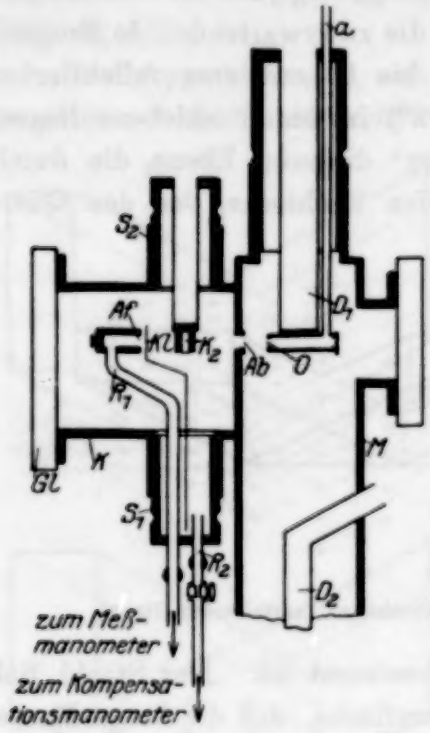


Fig. 6. Alte Anordnung.

O = Ofenspalt, *Ab* = Abbildespalt, *Af* = Auffänge, K_2 = Kristall, *Kl* = Klappe, *a* = Zuführungsrohr für Gas, D_1 = Kühlgefäß, für die anderen Bezeichnungen vgl. U. z. M. Nr. 11, l. c.

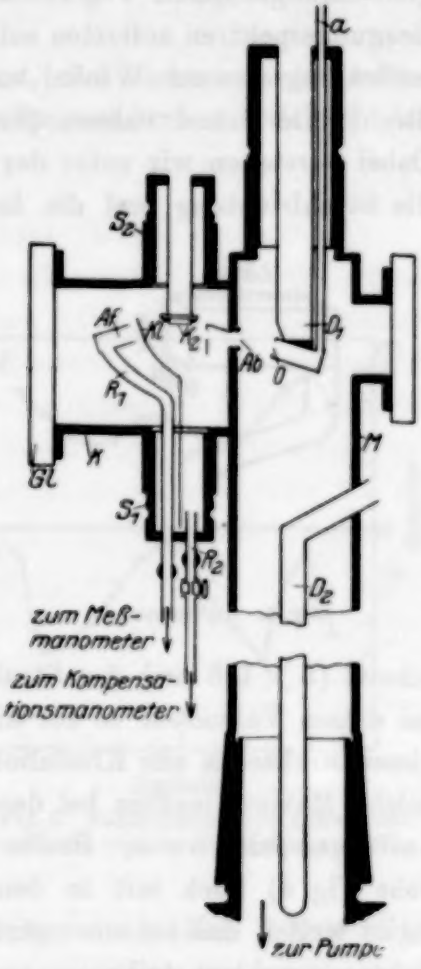


Fig. 7. Neue Anordnung.

(1 : 5) geneigt wurde. Der Auffänger wurde um den gleichen Winkel geneigt, behielt aber sonst seine Lage bei, so daß seine Drehachse jetzt senkrecht auf der Kristalloberfläche stand, während sie früher in der Kristalloberfläche lag. Kurve III (Fig. 8) ist die erste mit dieser Anordnung gewonnene Kurve. Sie zeigt tatsächlich die erwarteten Beugungsmaxima. Daß diese überhaupt in den Auffänger hineinkamen, obgleich sie näher an der Kristalloberfläche liegen als der reflektierte Strahl (siehe Anhang

S. 119), lag an der beträchtlichen Höhe des Auffängerspalts (5 mm). Daß es sich wirklich um Beugungsmaxima handelt, zeigt Kurve IV (Fig. 8), die mit einem um 45° in seiner Ebene gedrehten Kristall erhalten wurde. Die Theorie ergibt, daß bei dieser Lage des Kreuzgitters keine so nahe am reflektierten Strahl liegenden Beugungsspektren zustande kommen, in Übereinstimmung damit zeigt Kurve IV keine Andeutung davon. Die Kurven V, VI und VII (Fig. 8) sind mit Helium

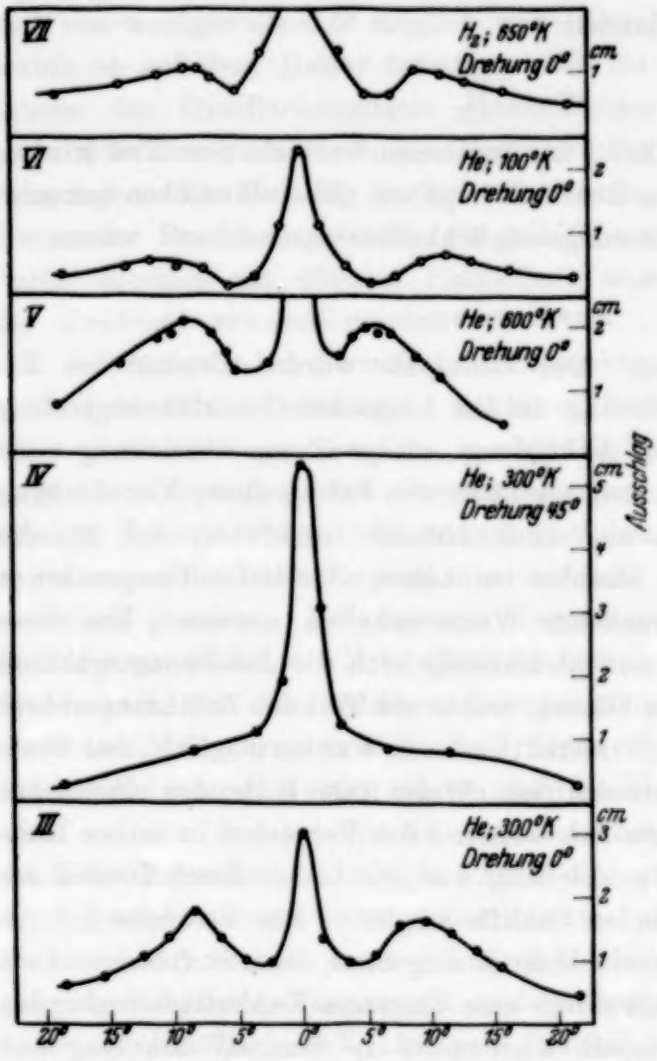


Fig. 8. Beugung von He und H_2 an NaCl.

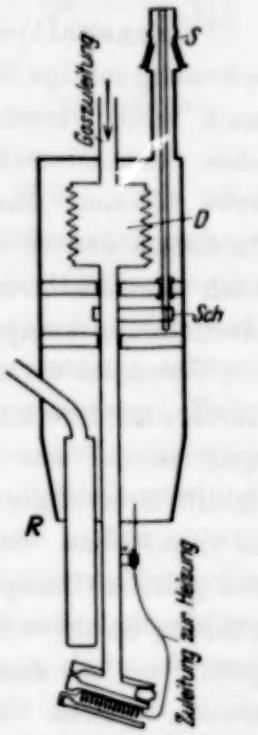


Fig. 9. Justierbarer Ofenspalt.

bei hoher und tiefer Temperatur und mit Wasserstoff bei hoher Temperatur aufgenommen und zeigen das gleiche Verhalten*. Die nach der de Broglieschen Formel $\lambda = \frac{h}{mv}$ zu erwartende Verschiebung der Beu-

* Es wurde manchmal derselbe Kristall an mehreren Tagen benutzt. In diesem Falle wurde er durch Füllen des Apparates mit Helium von 1 bis 2 mm Druck konserviert. Läßt man ihn längere Zeit im Vakuum stehen, so verdirbt die Kristalloberfläche.

gungsmaxima mit der Temperatur ist der Richtung nach vorhanden, aber wesentlich zu klein. Dies konnte, wie bereits in der Note in den „Naturwissenschaften" erwähnt, an der unzureichenden Justierungsmöglichkeit liegen, für die nähere Diskussion vgl. Teil II. Immerhin stellen diese Versuche sicher, daß es sich bei den beobachteten Erscheinungen um Beugung am Kreuzgitter handelt.

Teil II.

Zuerst wurden die in Teil I beschriebenen Versuche zum Teil wiederholt, wobei sich die gleichen Resultate ergaben. Wie schon oben bemerkt, zeigte es sich, daß die Justierungsmöglichkeiten unzureichend waren.

Justierung.

Ofenspaltjustierung. Der Ofenspalt wurde offenbar bei Erwärmung infolge der Ausdehnung des ihn tragenden Gaszuführungsrohres nach unten verschoben, bei Abkühlung infolge Zusammenziehung nach oben. Eine Überschlagsrechnung ergibt für den Betrag dieser Verschiebung etwa 0,5 mm. Sie machte sich auch dadurch bemerkbar, daß für die Intensität des reflektierten Strahles bei hoher oder tiefer Temperatur je nach der Justierung schwankende Werte erhalten wurden. Um diese Ausdehnung kompensieren und gleichzeitig auch die Justierung während des Versuches verbessern zu können, wurde ein Teil des Zuführungsrohres durch eine federnde Dose D ersetzt. Dadurch war es möglich, den Ofenspalt in der aus Fig. 9 ersichtlichen Weise mit Hilfe der durch den Schliff S betätigten Schraube *Sch* während des Versuches in seiner Höhe zu verschieben. Seitliche Verschiebung war wie bisher durch Drehen des den ganzen Ofenspalt tragenden Schliffs möglich. Für Versuche mit gekühltem Strahl wurde noch ein Rohr R eingebaut, das mit flüssiger Luft gefüllt und mit dem Ofenspalt durch eine biegsame Kupferlitze verbunden werden konnte. Der Ofenspalt war zuerst 1, dann 0,5 mm lang und 0,2 mm breit.

Kristallhalterjustierung. Es kam vor, daß bei Drehung des Kristalls um 90° in seiner Ebene der reflektierte Strahl um mehrere Grad verschoben wurde, ein Zeichen dafür, daß die reflektierende Kristalloberfläche nicht senkrecht auf der Drehachse stand. Das kam daher, daß die Kristalle mitunter nicht ganz parallel auf der Auflagefläche saßen. Der Kristallhalter wurde daher so abgeändert, daß die Auflagefläche ähnlich wie bei der Cardanischen Aufhängung befestigt wurde (Fig. 10). Mit Hilfe der Schrauben S_1 und S_2, die von außen durch zwei mit Schrauben-

ziehern versehene Schliffe gedreht wurden, konnte die Kristalloberfläche um zwei zueinander und zur Drehachse senkrechte Achsen gedreht werden. Auf diese Weise konnte sie senkrecht zur Drehachse justiert werden, was durch Beobachtung des reflektierten Strahles in den verschiedenen um 90° voneinander entfernten Lagen mit einer Genauigkeit von weniger als 0,5° möglich war. Der Kristall wurde so auf dem Halter befestigt, daß die Hauptachsen des Oberflächengitters gleichnamiger Ionen parallel zu den Drehachsen der Cardanischen Justierung lagen. Zur Heizung des Kristalls wurde auf der Unterseite der Auflagefläche ein mit Glimmer isolierter Streifen aus dünnem Platinblech angebracht, der elektrisch erwärmt wurde.

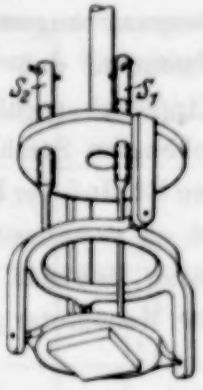


Fig. 10.
Kristallhalter.

Auffänger. Um die zunächst untersuchten Kreuzgitterspektren der Ordnung 01 richtig zu beobachten, hätte der Auffänger um die in der Einfallsebene liegende Hauptachse des Oberflächengitters gleichnamiger Ionen drehbar sein müssen (siehe Anhang S. 119). Dies wäre bei dem vorhandenen Apparat nur mit sehr großen Schwierigkeiten zu erreichen gewesen. Bei unserem Apparat stimmte die Drehachse des Auffängers mit der des Kristallhalters überein. Man hätte also den Auffänger noch mit einer weiteren Bewegungsvorrichtung versehen müssen, um seine Höhe über der Kristalloberfläche verändern zu können. Dabei hätte dafür gesorgt werden müssen, daß die Richtung des Auffängerkanals stets auf den Durchstoßpunkt der Drehachse des Kristallhalters durch die Kristalloberfläche hinzeigte. Auch dies wäre nur mit großen apparativen Komplikationen zu erreichen gewesen. Bei den früheren Versuchen wurde, wie erwähnt, diese Schwierigkeit in roher Weise dadurch umgangen, daß der Auffängerspalt so hoch gemacht wurde, daß auch noch unter ziemlich flachem Winkel vom Kristall ausgehende Strahlen in ihn hineingelangen konnten. Um sauberere Bedingungen zu erhalten und gleichzeitig die erwähnten apparativen Komplikationen zu vermeiden, haben wir einen Auffängerspalt von kleinerer Höhe (1,5 mm) verwendet und die Bewegungsmöglichkeiten des neuen Kristallhalters ausgenutzt. Statt den Auffänger an die Kristalloberfläche heranzubringen, haben wir den Kristall um die zur Einfallsebene des Strahles senkrechte Achse gekippt. Die Forderung, daß der Auffängerkanal stets auf den Durchstoßpunkt der Drehachse des Kristallhalters durch die Kristalloberfläche hinzeigt, ist dabei von selbst erfüllt. Allerdings wird der Einfallswinkel dabei ver-

größert, jedoch nur um wenige Grad. Wie die weiter unten mitgeteilten Untersuchungen über die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens vom Einfallswinkel zeigen, ist in dem in Frage kommenden Bereich (Einfallswinkel bis zu 20°) bei unseren Versuchsbedingungen die Reflexion praktisch vom Einfallswinkel unabhängig. Das gleiche haben wir für die Beugung angenommen. Bei unseren Versuchen sind wir dann so vorgegangen, daß wir bei jeder Stellung des Auffängers die „günstigste Kippung" suchten, d. h. diejenige Kippung, bei der die Intensität des gebeugten Strahles ihr Maximum erreicht (vgl. auch die Diskussion über den Einfluß der Kippung im Anhang S. 121). Als weitere kleine Änderung ist zu erwähnen, daß in den Manometern die langen Spiralfedern durch kurze federnde Häkchen ersetzt wurden, wodurch die Empfindlichkeit der Manometer gegen Erschütterungen vermindert wurde.

Beugungsversuche mit Steinsalz.

Zunächst wurden die Versuche mit Helium und Steinsalz mit der verbesserten Apparatur wiederholt, und zwar zuerst nicht bei günstigster Kippung, sondern bei konstanter Kippung. Die Ergebnisse sind aus den Kurven VIII bis X (Fig. 11) zu ersehen. Einfallswinkel: $11^1/_2{}^0$ + Kippwinkel. Kristallorientierung: Drehung 0°. Man sieht, daß bei Kurve VIII (Kippwinkel 0°) der reflektierte Strahl stark, die Beugungsmaxima verhältnismäßig schwach sind. Bei Kurve IX, Kippwinkel $3^1/_2{}^0$* ist umgekehrt vom reflektierten Strahl nur noch eine Andeutung zu sehen, während die Beugungsmaxima viel stärker ausgeprägt und nach außen verschoben sind. Dieses Verhalten ist nach der elementaren Theorie der Kreuzgitter (siehe Anhang) zu erwarten, da die Beugungsmaxima näher am Kristall liegen als der reflektierte Strahl. Auch das Auseinanderrücken der Beugungsmaxima bei stark gekipptem Kristall wird von der Theorie gefordert. Ein weiterer Beweis dafür, daß es sich um von einem Kreuzgitter herrührende Beugungsmaxima

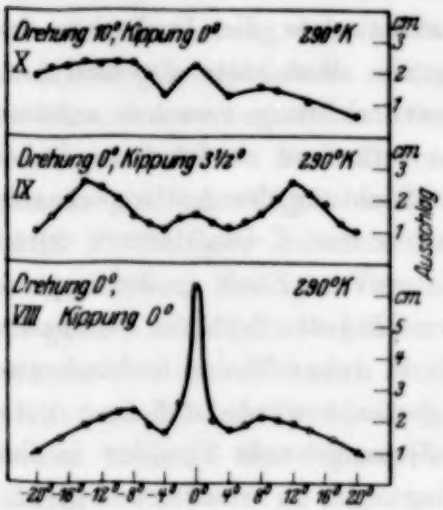


Fig. 11. Beugung von He an NaCl.

* Die Kippwinkel sind nur aus den Dimensionen des Kristallhalters geschätzt, ihr Absolutwert ist bis zu 20% unsicher; die relative Genauigkeit beträgt etwa $^1/_4{}^0$.

handelt, ist aus Kurve X zu entnehmen, bei der der Kristall um etwa 10° in seiner Ebene gedreht war. Durch diese Verdrehung wird bei konstanter Kippung das eine Maximum verstärkt, das andere geschwächt (siehe Anhang S. 123).

Tabelle 1.

Beugungswinkel Grad	Ausschlag cm	Kippwinkel Grad	Beugungswinkel Grad	Ausschlag cm	Kippwinkel Grad
0	7,4	0			
− 4	2,55	0	+ 4	2,2	0
				2,25	1/2
				< 2,2	1
− 6	3,6	1/2	+ 6	3,05	1/2
	3,1	1		3,25	1
				< 3,2	1 1/2
− 8	4,45	1/2	+ 8	5,13	1
	4,55	1		5,55	1 1/2
	< 4,5	1 1/2		5,2	2
− 10	5,35	1 1/2	+ 10	5,0	1 1/2
	< 5,3	2		5,42	2
				5,25	2 1/2
				4,7	3
− 11	5,4	1 1/2			
	< 5,4	2			
− 12	5,2	1 1/2	+ 12	4.0	2 1/2
	< 5,2	2		< 4,0	2,3
− 14	3,45	1 1/2	+ 14	2,9	3 1/2
	4,4	2		< 2,9	3
	4,1	2 1/2		2,6	4 1/2
− 16	3,15	3 1/2			
	3,0	4			

In den Kurven XI und XII (Fig. 12) sind die Ergebnisse eines Versuches mit günstigster Kippung (Einfallswinkel $11^1/_2{}^\circ$ + Kippwinkel, Strahltemperatur bei Kurve XI 290° K, bei Kurve XII 580° K) wiedergegeben. In Übereinstimmung mit der Theorie sind die Winkel günstigster Kippung um so größer, je weiter man sich vom reflektierten Strahl entfernt. Tabelle 1 zeigt dieses Verhalten beim obigen Versuch, es wurde auch bei allen folgenden Versuchen verifiziert.

Der berechnete Abstand der Kreuzgitterspektren vom gespiegelten Strahl ergibt sich aus Tabelle 2.

Bei den in Teil I mitgeteilten Versuchen stimmte die Lage des bei Zimmertemperatur gefundenen Maximums mit der berechneten für die Ordnung 01 überein. Die Temperaturverschiebung der Maxima wurde

damals schon zu klein gefunden; es wurde betont, daß dieses Resultat wegen der Unzulänglichkeit der Justierung nicht sicher war. Die mit

Tabelle 2.

Strahltemperatur	Beugungswinkel	
	Ordnung 01	Ordnung 02
100° K	$14^1/_2{}^0$	$29^1/_2{}^0$
290	$8^1/_2$	17
580	6	12

der verbesserten Justierung und flachem Einfallswinkel ($11^1/_2{}^0$) angestellten Versuche (Kurven VIII, IX, XI und XII) ergaben bei Zimmertemperatur, sowohl bei konstantem Einfallswinkel wie bei günstigster Kippung, das gleiche Resultat. Die Temperaturverschiebung war jedoch praktisch 0, auch bei 580° K lag das Maximum etwa bei 9°*. Wir möchten annehmen, daß der Grund dafür darin liegt, daß beim Steinsalz auch die Maxima der Ordnung 02 sehr intensiv sind. Bei flachem Einfall ($11^1/_2{}^0$) würde bei Zimmertemperatur das Maximum der Ordnung 02 aus geometrischen Gründen unterdrückt werden (siehe Anhang S. 118), bei hoher Strahltemperatur sich dagegen deutlich bemerkbar machen.

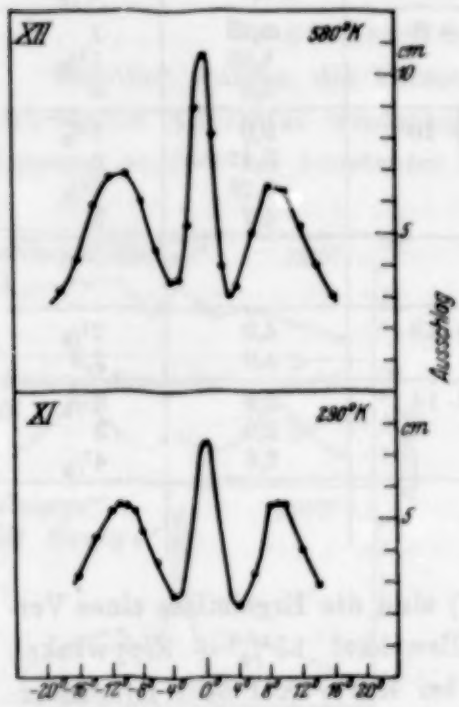


Fig. 12. Beugung von He an NaCl.

Um diese Annahme zu stützen, haben wir Versuche mit steilerem Einfallswinkel ($18^1/_2{}^0$; 1 : 3) bei drei Temperaturen (Kurve XIII 100° K, XIV 290° K und XV 580° K, Fig. 13) ausgeführt und speziell die Kurve bei Zimmertemperatur (XIV) besonders sorgfältig (Abstand der Meßpunkte 1°) ausgemessen. Bei diesem Einfallswinkel sollte das Maximum der Ordnung 02 auch bei Zimmertemperatur noch in Erscheinung treten. Tatsächlich hat Kurve XIV auch den Charakter einer durch Über-

* Da die Lage des gespiegelten Strahles, besonders seiner Form wegen, nicht genauer als auf etwa 1° festgelegt werden konnte, wurde immer der mittlere Abstand der beiderseitigen Maxima gemessen.

lagerung der beiden Ordnungen entstandenen Kurve. Die bei hoher Temperatur aufgenommene Kurve XV zeigt das Maximum an der Stelle, wo es für die Ordnung 02 zu erwarten ist. Es sieht also so aus, als ob bei steigender Temperatur die Intensität der zweiten Ordnung im Vergleich zur ersten wächst. Umgekehrt ist bei der Kurve XIII, 100° K, das Maximum ungefähr bei der für die erste Ordnung zu erwartenden Stelle, da hier die zweite Ordnung so weit vom gespiegelten Strahl (29°) entfernt liegt, daß sie schon aus geometrischen Gründen stark geschwächt wird. Theoretisch sollte es durchaus denkbar sein, daß das Verhältnis der Intensitäten der verschiedenen Ordnungen mit der Temperatur variiert, denn bei einem von einem Gitter erzeugten Beugungs-Spektrum hängt dieses Verhältnis bekanntlich stark von der Form der Gitterstriche ab. Nun werden die Helium-Atome größerer Geschwindigkeit tiefer in das Potentialfeld des Kristalls eindringen als die langsameren *. Es ist daher durchaus denkbar, daß die „Form der Gitterstriche" für Heliumatome verschiedener Geschwindigkeit verschieden ist. Sollte dies zutreffen, so wäre andererseits die Untersuchung des Intensitätsverhältnisses der verschiedenen Ordnungen ein Mittel, um etwas über den Potentialverlauf an der Oberfläche eines Kristalls zu erfahren. Natürlich ist diese Deutung unserer Versuchsergebnisse noch durchaus hypothetisch und müßte durch Versuche mit „monochromatischen" Molekularstrahlen (Molekularstrahlen einheitlicher Geschwindigkeit) geprüft werden. Eine solche Unter-

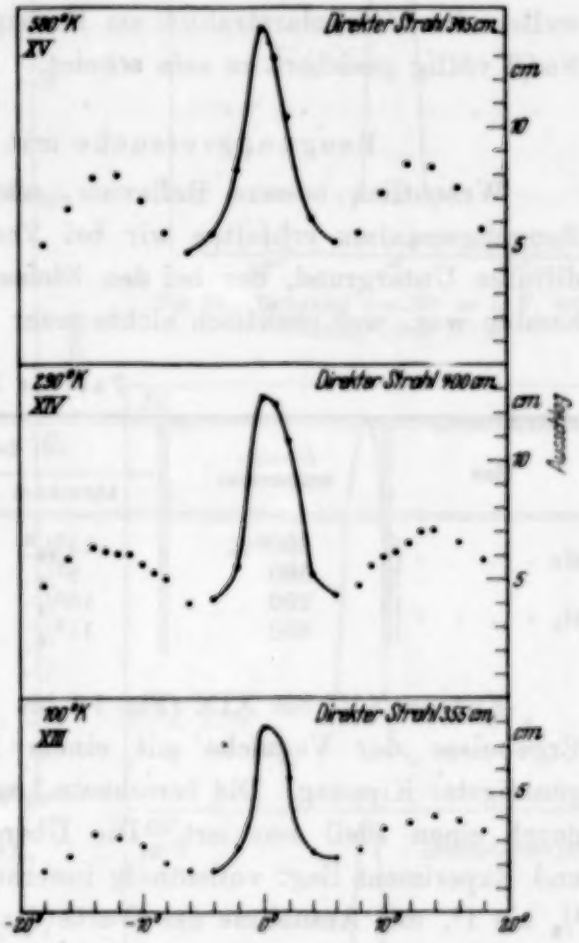


Fig. 13. Beugung von He an Na Cl.

* Diese Folgerung aus der klassischen Theorie bleibt auch in der Wellenmechanik erhalten.

suchung dürfte jetzt keine besonderen experimentellen Schwierigkeiten mehr bieten und wird in Angriff genommen. Zunächst haben wir darauf verzichtet, die offenbar etwas komplizierten Verhältnisse am Steinsalz genauer zu untersuchen, da wir inzwischen gefunden hatten, daß die Versuche an LiF-Gittern ein viel einfacheres und klareres Bild ergeben. Immerhin möchten wir zum Schluß nochmals betonen, daß uns die Deutung der beobachteten Erscheinungen als Beugung der de Broglie-wellen des Molekularstrahles am Kreuzgitter der Kristalloberfläche des NaCl völlig gesichert zu sein scheint.

Beugungsversuche mit Lithiumfluorid.

Wesentlich bessere Reflexion, schärfere Strahlen und intensivere Beugungsmaxima erhielten wir bei Versuchen mit LiF*. Auch vom diffusen Untergrund, der bei den Steinsalzversuchen noch merklich vorhanden war, war praktisch nichts mehr zu bemerken.

Tabelle 3.

Gas	Strahl-temperatur	Ort des Maximums		Kurve
		berechnet	gefunden	
He	290° K	$11\frac{3}{4}^0$	12^0	XVI
	580	$8\frac{1}{2}$	$8\frac{3}{4}$	XVII
H_2	290	$16\frac{3}{4}$	$14\frac{1}{2}$	XVIII
	580	$11\frac{3}{4}$	12	XIX

Kurven XVI bis XIX (Fig. 14 bis 16) und Tabelle 3 enthalten die Ergebnisse der Versuche mit einem Einfallswinkel von $11\frac{1}{2}^0$ und günstigster Kippung. Die berechnete Lage der Maxima ist in den Kurven durch einen Pfeil markiert. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment liegt vollständig innerhalb der Versuchsgenauigkeit von $\frac{1}{2}$ bis 1^0, mit Ausnahme der Werte für Wasserstoff von 290°, bei dem das Maximum für die „wahrscheinlichste Wellenlänge" ($16\frac{3}{4}^0$) schon außerhalb des Einfallswinkels ($11\frac{1}{2}^0$ + Kippwinkel) liegt. Der Kippwinkel ist aber beschränkt, er darf nicht größer sein als der halbe Einfallswinkel, weil sonst die Kristalloberfläche den gebeugten Strahl abblenden würde. In Wirklichkeit kann der Kippwinkel wegen der endlichen Ausdehnung des Strahles nicht einmal so groß gemacht werden, im obigen Falle nicht größer als 4^0. Das bei $14\frac{1}{2}^0$ gefundene Maximum ist also

* Es wurden künstliche, von R. Pohl, Göttingen, hergestellte Kristalle benutzt. Wir möchten Herrn Pohl auch an dieser Stelle besonders herzlich für die Freundlichkeit danken, mit der er uns seine ganzen Vorräte an LiF-Kristallen überlassen hat.

durch den Abfall bei großen Winkeln (langen Wellen) vorgetäuscht. Die später wiedergegebene Kurve mit größerem Einfallswinkel zeigt das Maximum an der richtigen Stelle.

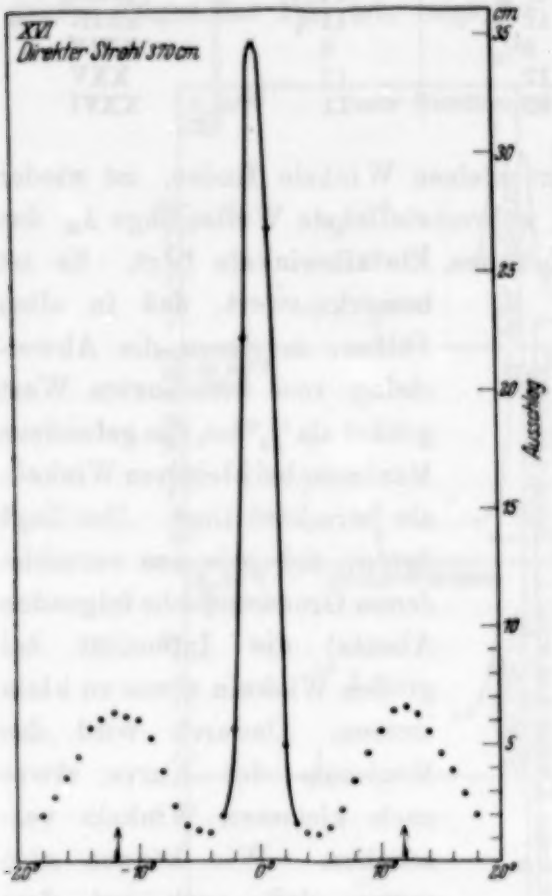


Fig. 14. Beugung von He an Li F, 296° K, Einfallswinkel $11^1/_2{}^0$.

Kurven XX bis XXVI (Fig. 17 und 18) und Tabelle 4 enthalten die Ergebnisse bei einem Einfallswinkel von $18^1/_2{}^0$ und günstigster Kippung.

Kurve XX (Fig. 17) gibt als Beispiel eine vollständige Kurve; in den Kurven XXI bis XXVI (Fig. 18) ist jeweils eine Hälfte der gemessenen Kurve unter Fortlassung des gespiegelten Strahles wiedergegeben. Daß wir bei Helium von

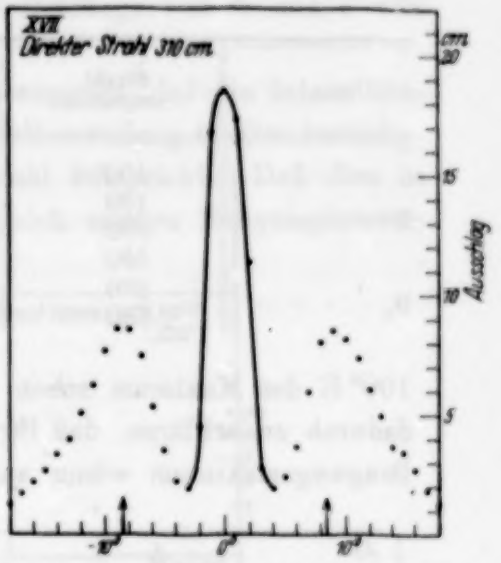


Fig. 15. Beugung von He an Li F, 580° K, Einfallswinkel $11^1/_2{}^0$.

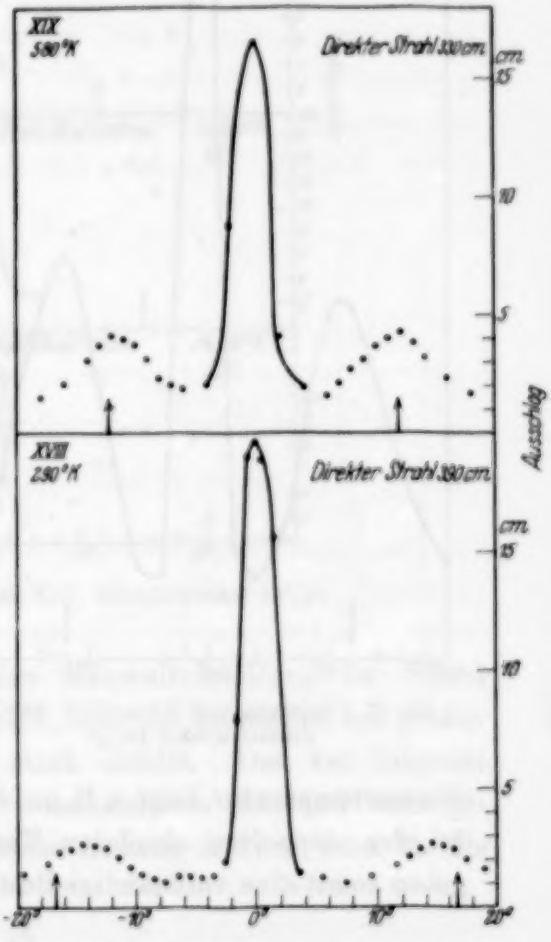


Fig. 16. Beugung von H_2 an Li F, Einfallswinkel $11^1/_2{}^0$.

Tabelle 4.

Gas	Strahltemperatur	Ort des Maximums		Kurve
		berechnet	gefunden	
He	100° K	21°	$15^1/_2{}^0$	XXI
	180	$15^1/_2$	$14^1/_2$	XXII
	290	12	$11^1/_2$	XXIII
	590	$8^3/_4$	9	XXIV
H_2	290	17	17	XXV
	580	12	11	XXVI

100° K das Maximum schon bei zu kleinen Winkeln finden, ist wieder dadurch zu erklären, daß für die wahrscheinlichste Wellenlänge λ_m das Beugungsmaximum schon außerhalb des Einfallswinkels liegt. Es ist bemerkenswert, daß in allen Fällen, in denen die Abweichung vom berechneten Wert größer als $^1/_4{}^0$ ist, das gefundene Maximum bei kleineren Winkeln als berechnet liegt. Das liegt daran, daß wir aus verschiedenen Gründen (siehe folgenden Absatz) die Intensität bei großen Winkeln etwas zu klein messen. Dadurch wird das Maximum der Kurve etwas nach kleineren Winkeln verschoben. Wir können also sagen, daß auch bei dem größeren Einfallswinkel in allen Fällen die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten vollständig innerhalb der Versuchsgenauigkeit liegt. Das Beugungsmaximum von Helium bei Zimmertemperatur liegt z. B. an derselben Stelle, wie das von Wasserstoff bei der doppelten absoluten Temperatur. Die Kurven XXI bis XXVI geben somit eine vollständige Bestätigung der de Broglieschen Beziehung

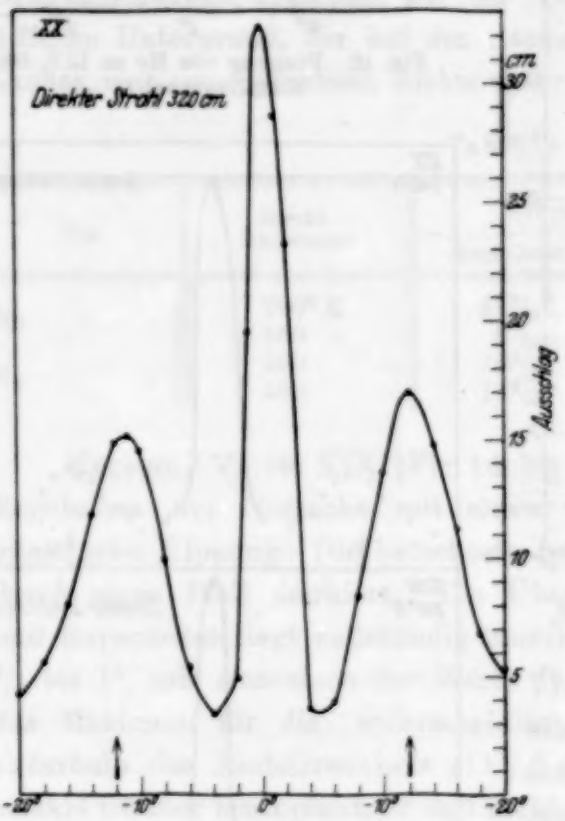


Fig. 17. Beugung von He an LiF, 290° K, Einfallswinkel $18^1/_2{}^0$.

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

sowohl bezüglich der Abhängigkeit der Wellenlänge von m und v wie auch der Absolutwerte selbst.

Wir haben bisher stillschweigend angenommen, daß die Intensitätsverteilung in den Beugungsmaximis der Maxwellverteilung der Geschwindigkeiten bzw. Wellenlängen im Molekularstrahl entspricht. Daß dies in großen Zügen der Fall ist, zeigt der Vergleich unserer Beugungskurven

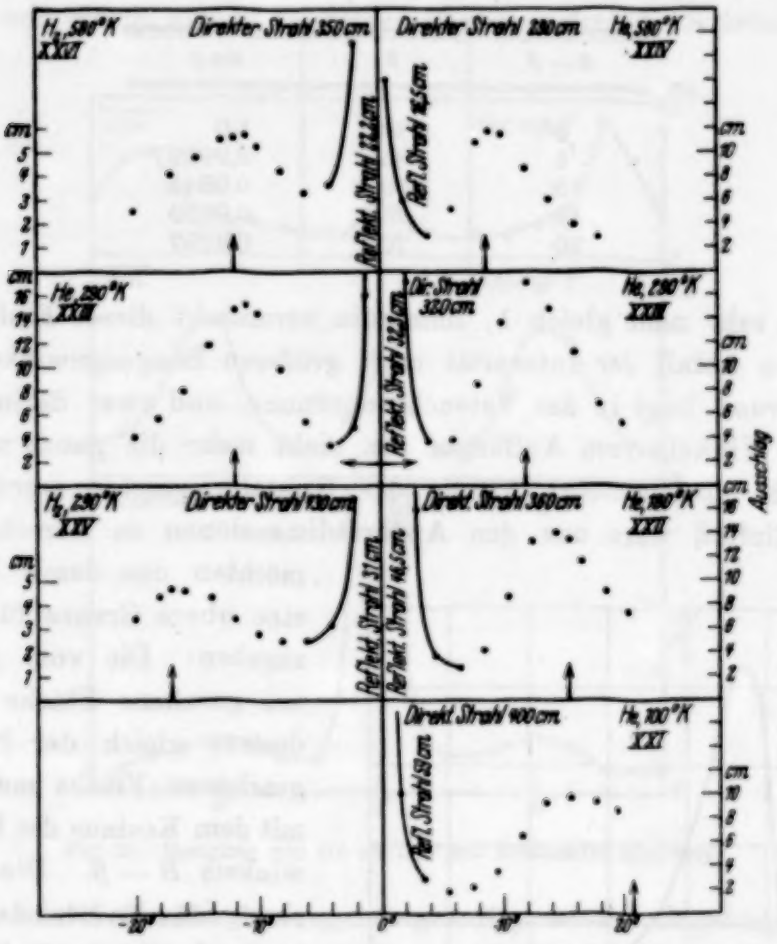


Fig. 18. Beugung von He und H_2 an Li F, Einfallswinkel $18^1/_2{}^0$.

mit der in Wellenlängen dargestellten Maxwellverteilung im Strahl (Kurve XXVII, Fig. 19). Doch zeigt sich, daß die Intensität bei großen Winkeln (langen Wellen) etwas zu stark abfällt. Das hat folgende Gründe. Die Dispersion nimmt mit zunehmendem Abstand vom gespiegelten Strahl zu. Der Winkel β (siehe Anhang S. 118) wird für die erste Ordnung gegeben durch

$$\cos \beta = \frac{\lambda}{d},$$

also ist

$$d\beta = \frac{-1}{d \cdot \sin\beta} d\lambda,$$

d. h. die im Wellenbereich $d\lambda$ enthaltenen Wellenlängen werden auf einen um so größeren Winkelbereich $d\beta$ verteilt, je kleiner $\sin\beta$, also auch β ist. Für kleine Beugungswinkel $R - \beta$ ist β nahezu 90°, also $\sin\beta$ nahezu 1. Für die für uns in Betracht kommenden Beugungswinkel bis etwa 20° sind die Werte von $\sin\beta$:

$R - \beta$	β	$\sin\beta$
0°	90°	1,0
5	85	0,9962
10	80	0,9845
15	75	0,9659
20	70	0,9397

alle noch sehr nahe gleich 1; immerhin verursacht dieser Einfluß einen zu raschen Abfall der Intensität nach größeren Beugungswinkeln. Der zweite Grund liegt in der Versuchsanordnung, und zwar darin, daß bei größeren Winkeln vom Auffänger aus nicht mehr die ganze vom Molekularstrahl „beleuchtete" Fläche des Kristalls gesehen werden kann. Dieser Einfluß wäre aus den Apparatdimensionen zu berechnen; wir möchten uns damit begnügen, eine obere Grenze für ihn anzugeben: Die vom Auffänger aus gesehene Fläche ist mindestens gleich der bei 0° gesehenen Fläche multipliziert mit dem Kosinus des Beugungswinkels $R - \beta$. Diese Schwächung ist also höchstens ebenso groß wie die durch die Dispersion; die gesamte Schwächung durch die beiden Einflüsse könnte also bei 20° Beugungswinkel maximal 12 % betragen.

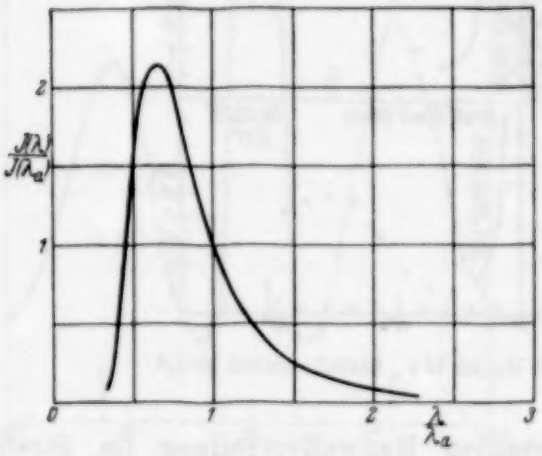


Fig. 19. Maxwell-Verteilung der de Broglie-Wellenlängen im Molekularstrahl.

Experimentell scheint die Schwächung teilweise noch größer zu sein. Es wäre immerhin möglich, daß hier ein reeller Effekt mitwirkt, etwa derart, daß die langen Wellen (langsamen Moleküle) nicht tief genug in das Potentialfeld des Gitters eindringen, daß also gewissermaßen die Gitterstriche für sie zu flach sind. Eine nähere Diskussion dieser Verhältnisse möchten

wir verschieben, bis wir die bereits erwähnten Untersuchungen mit monochromatischen Molekularstrahlen durchgeführt haben.

Wir geben noch einige Kurven (XXVIII bis XXX, Fig. 20) mit konstanter Kippung für die Kippwinkel 0, 3 und 6°, bei denen man sehr schön sieht, wie mit zunehmendem Kippwinkel der gespiegelte Strahl verschwindet, während die Beugungsmaxima viel stärker werden und nach außen rücken. In Kurve XXXI (Fig. 21) geben wir noch einen Versuch mit einem um 8° in seiner Ebene verdrehten Kristall, in der

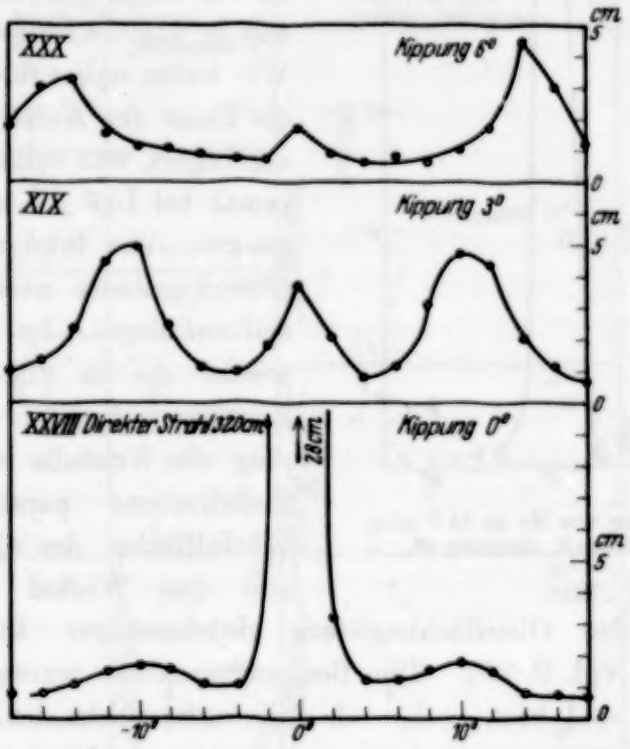


Fig. 20. Beugung von He an LiF mit konstanter Kippung.

wir bei jedem Meßpunkt den zugehörigen Kippwinkel eingetragen haben. Man sieht deutlich, wie auf der einen Seite ein ausgeprägtes Maximum an der richtigen Stelle (12°) ohne wesentliche Kippung erhalten wird, während auf der anderen Seite trotz stärkster Kippung nur noch Andeutungen eines Maximums sichtbar sind. Wie bereits bei den entsprechenden Steinsalzversuchen bemerkt, entspricht dieses Verhalten in allen Einzelheiten der Theorie.

Beugungsspektren in der Einfallsebene.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß für diese Versuche das LiF ein wesentlich geeigneteres Oberflächengitter besitzt als das NaCl, haben wir

auch die Art von Spektren, die Knauer und Stern am Steinsalz untersucht hatten, am LiF untersucht. Daß die damaligen Versuche keine klaren Resultate gaben, liegt nicht nur an den schlechten Eigenschaften des NaCl, sondern auch, wie in Teil I auseinandergesetzt, daran, daß infolge des zu hohen Auffängerspalts teilweise noch die oben untersuchten, neben dem gespiegelten Strahl liegenden Beugungsmaxima mit in den Auffänger hineinkamen. Wir haben daher für diese Versuche die Höhe des Auffängers auf 1 mm verringert, was vollständig genügte, zumal bei LiF die erwähnten Beugungsmaxima infolge der kleineren Gitterkonstante weiter vom Strahl entfernt liegen. Im Übrigen wurde wieder die in Fig. 6 gezeichnete Anordnung benutzt. Die Orientierung des Kristalls war so, daß die Einfallsebene parallel zu einer Würfelfläche des Kristalls war, also den Winkel zwischen den Hauptachsen des Oberflächengitters gleichnamiger Ionen halbierte (Drehung 45°, vgl. S. 96). Die Beugungsspektren waren also von der Ordnung $+1$, $+1$ bzw. -1, -1. Sie entsprechen den Spektren eines Strichgitters mit der Gitterkonstante $\frac{d}{\sqrt{2}}$ (siehe Anhang S. 123). Diese Spektren sind also viel einfacher als die oben untersuchten Kreuzgitterspektren. Da sie in der Einfallsebene liegen, fällt die Komplikation durch Kippung des Kristalls weg. Wenn wir trotzdem die Kreuzgitterspektren viel eingehender untersucht haben, so liegt das daran, daß sie viel intensiver und sauberer als diese Strichgitterspektren sind. Das kommt offenbar daher, daß bei den Kreuzgitterspektren sowohl der einfallende wie die gebeugten Strahlen nur kleine Winkel mit der Kristalloberfläche bilden, die „Rauhigkeit" der Oberfläche (vgl. die Überlegungen im Abschnitt Reflexion) macht sich also nicht so störend bemerkbar. Bei einer Drehung des Kristalls um 45° (also bei der als Drehung 0 bezeichneten Stellung) waren die entsprechenden Spektren (in diesem

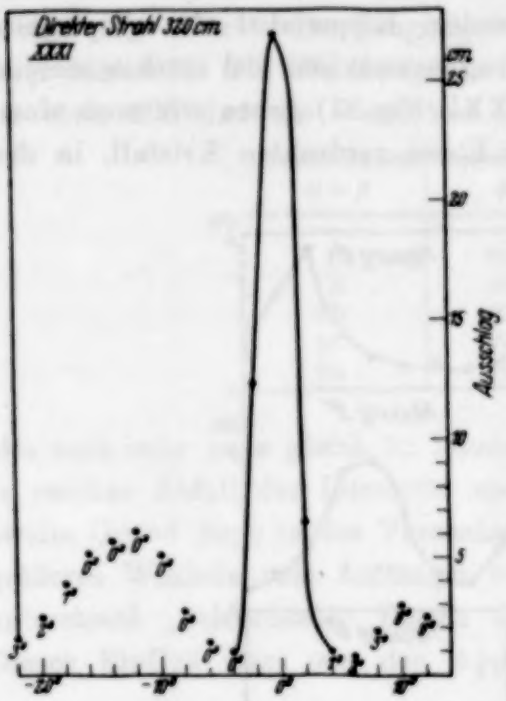


Fig. 21. Beugung von He an LiF mit verdrehtem Kristall, Drehung 8°.

Falle Ordnung 01) nur schwach angedeutet. Wir geben in den Kurven XXXII bis XLI (Fig. 22) das Resultat für Helium und die Strahltemperaturen 100° und 290° K für die Einfallswinkel von 10° bis 70°. Die Pfeile geben die berechnete Lage des gebeugten Strahles für λ_m. Wie man sieht, liegt die Übereinstimmung zwischen berechneter und beobachteter Lage im allgemeinen innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit, die in diesem Falle, da wir nur von 5 zu 5° gemessen haben, etwa 2 bis 3° beträgt.

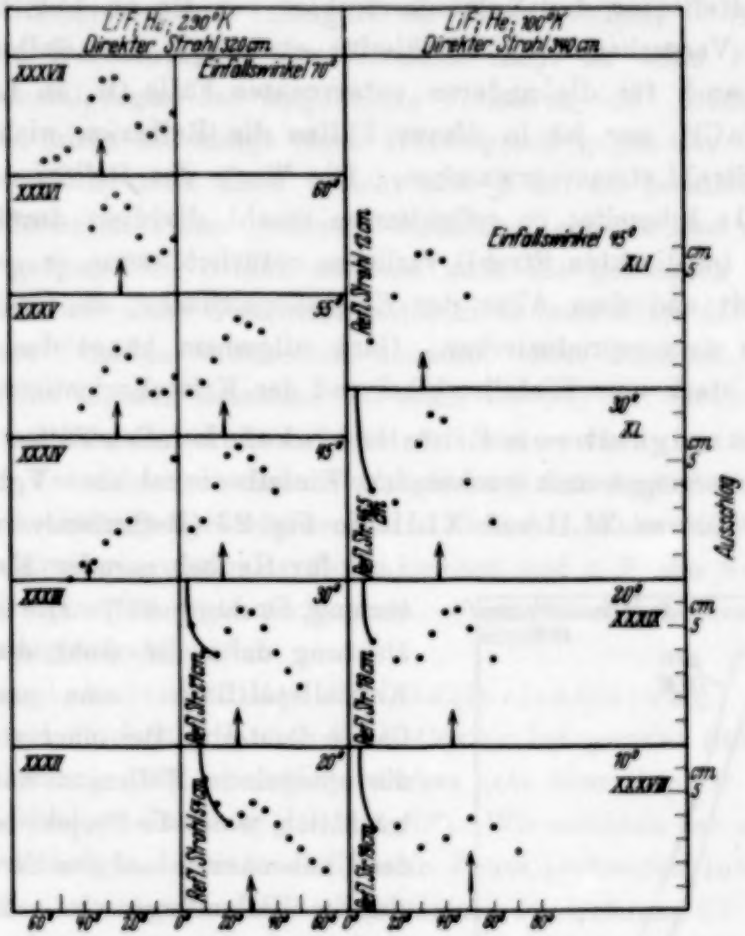


Fig. 22. Beugungsspektren in der Einfallsebene.

Nur bei kurzen Wellen und großen Einfallswinkeln liegen die gemessenen Maxima bis zu 7° nach rechts (größeren Winkeln) gegenüber den berechneten verschoben. Daß diese Abweichungen nur bei großen Einfallswinkeln und auch da nur bei kurzen Wellen (Strahl : Zimmertemperatur) auftreten, zeigt deutlich, daß offenbar die Rauhigkeit der Oberfläche hier schon eine Rolle spielt, wofür auch die außerordentlich schlechte Reflexion spricht. Auch der Sinn der Verschiebung entspricht einer Bevorzugung

der langen und Benachteiligung der kurzen Wellen. Wir möchten zu den Kurven bei 290° K noch bemerken, daß bei Einfallswinkeln unter 45° in Übereinstimmung mit der Theorie keine „negativen" Maxima (Beugungswinkel kleiner als Reflexionswinkel) gefunden wurden. Auch bei diesen Spektren stehen also alle Beobachtungen durchaus in Übereinstimmung mit der Theorie.

Reflexion.

Die Reflexion der Molekularstrahlen von He an LiF folgt innerhalb der Versuchsgenauigkeit (hierfür etwa $^1/_4{}^0$) dem Reflexionsgesetz. Dies gilt auch für die anderen untersuchten Fälle (H_2 an LiF, H_2 und He an NaCl), nur ist in diesen Fällen die Reflexion nicht so stark und der Strahl etwas verwaschen. Die Werte des Reflexionsvermögens (maximale Intensität im reflektierten Strahl dividiert durch maximale Intensität im direkten Strahl) variieren natürlich etwas, je nach der Beschaffenheit und dem Alter der Kristallspaltfläche, die Größenordnung ist jedoch stets reproduzierbar. Ganz allgemein hängt das Reflexionsvermögen stark vom Einfallswinkel und der Kristallorientierung ab.

Abhängigkeit vom Einfallswinkel. In allen Fällen nimmt das Reflexionsvermögen mit wachsendem Einfallswinkel ab. Vgl. beispielsweise die Kurven XLII und XLIII in Fig. 23 (Reflexionsvermögen von LiF für He bei gerader Kristallorientierung, Drehung 45°). Die natürlichste Deutung dafür ist wohl die, daß die Kristallspaltfläche eine matte Oberfläche darstellt. Bei einer solchen wird die spiegelnde Reflexion nur dann beträchtlich, wenn die Projektion der Höhe der Unebenheiten auf den Strahl kleiner als die Wellenlänge wird. Das gleiche Verhalten zeigte sich bei der Reflexion von Molekularstrahlen an hochpolierten Flächen bei den Versuchen von Knauer und Stern, bei denen entsprechend Unebenheiten von etwa 10^{-5} cm Einfallswinkel von etwa 10^{-3}, d. h. einigen Minuten, genommen werden mußten, um den Beginn der spiegelnden Reflexion zu erhalten. In unserem Falle sollte man umgekehrt aus dem Auftreten sehr guter Spiegelung bei Einfallswinkeln bis zu 20° und

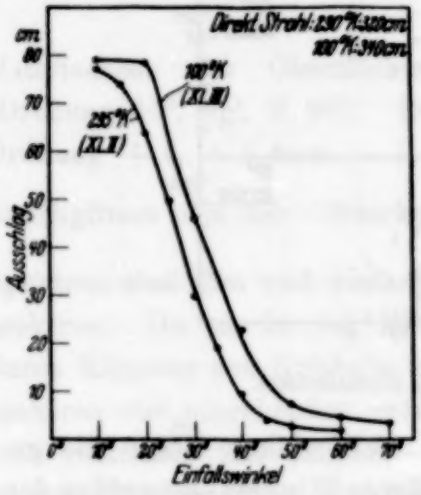


Fig. 23.
Reflexionsvermögen von LiF für He.

steilem Abfall bei größeren Winkeln auf Unebenheiten von der Größenordnung von wenigen (2 bis 3) Wellenlängen, also etwa 1 Å, schließen. Das ist die Größenordnung der Amplitude der Temperaturschwingung der Gitterionen. Für diese Deutung spricht auch die Zunahme des Reflexionsvermögens mit abnehmender Temperatur des Kristalls*. Ganz unabhängig von dieser Annahme über die Natur der Unebenheiten spricht für die Auffassung als Reflexion an einer matten Fläche die aus den Kurven zu entnehmende Zunahme des Reflexionsvermögens mit abnehmender Strahltemperatur (längere de Broglie-wellen). Allerdings zeigen unsere Beobachtungen die Zunahme nicht in allen Fällen, es kommt manchmal sogar das umgekehrte Verhalten vor. Doch braucht dieser Befund nicht unbedingt einen Widerspruch gegen die obige Annahme darzustellen, denn diese bezieht sich ja auf die gesamte von der Kristalloberfläche in Phase gestreute Strahlung, enthält also nicht nur den direkt gespiegelten Strahl, sondern auch die gebeugten Strahlen. Leider können wir diese Gesamtintensität nicht feststellen, da wir nicht alle gebeugten Strahlen untersuchen konnten. Eine Entscheidung über die Zulässigkeit unserer Annahme ist natürlich nur auf Grund solcher Messungen möglich, immerhin möchten wir sie vorläufig als natürliche und mit den Versuchsergebnissen verträgliche Arbeitshypothese ansehen. Sollte sie sich bestätigen, so könnte man in einfacher Weise die Amplitude der Temperaturschwingungen der Ionen messen und z. B. das Vorhandensein einer Nullpunktsenergie nachweisen. (Vgl. die entsprechenden Versuche an Röntgenstrahlen.)

Abhängigkeit von der Kristallorientierung. Zunächst fanden wir fast durchgängig, daß die Reflexion bei gerader Stellung des Kristalls (Drehung 45^0) wesentlich stärker (oft über doppelt so groß) war wie bei schräger Stellung (Drehung 0^0). Wir möchten das so deuten, daß bei der schrägen Lage so viel der in Phase gestreuten Intensität in die hier besonders intensiven Beugungsmaxima der Ordnung 01 geht, daß für den gespiegelten Strahl nicht mehr so viel übrig bleibt. Bei der geraden Kristallstellung sind diese Maxima nicht vorhanden, sondern nur die wesentlich schwächeren der Ordnung 11. Beim Wasserstoff, bei dem die Intensität der Beugungsmaxima sehr viel kleiner ist, ist auch der Unterschied des Reflexionsvermögens in beiden Lagen viel geringer. Auch hier ist eine sichere Deutung erst nach Messung aller Beugungsspektren möglich, immerhin ist im gespiegelten Strahl und den von uns unter-

* Vgl. Knauer und Stern, l. c. Wir haben dieses Resultat mehrfach reproduziert.

suchten Beugungsspektren bei flachem Einfall (bis 20°) und bei LiF und He bereits etwa die Hälfte der Gesamtintensität des einfallenden Strahles enthalten, so daß, da sicher auch etwas diffuse Streuung vorhanden ist, für die übrigen Spektren nicht mehr viel Intensität zur Verfügung steht*. Im übrigen scheint die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Kristallorientierung recht kompliziert zu sein, wofür Kurve XLIV in Fig. 24 (He an LiF, Einfallswinkel $11^1/_2{}^0$, Strahl-

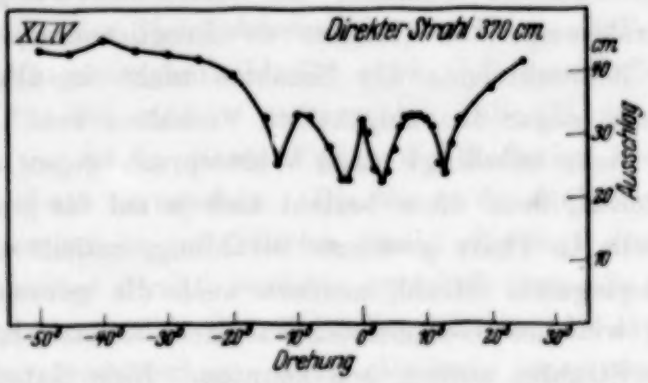


Fig. 24. Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Kristallorientierung.

temperatur 290° K) ein Beispiel gibt. Es ist aber mit der Möglichkeit zu rechnen, daß dieser Verlauf, insbesondere die starken Intensitätsänderungen bei kleinen Drehwinkeln, analog wie bei den Kurven I und II in Teil I noch durch in den Auffängerspalt gelangende Beugungsmaxima beeinflußt ist. Da diese Beugungsspektren sehr nahe am reflektierten Strahl ($< 3°$) liegen müßten, so müßten sie von einem Gitter mit großer Gitterkonstante herrühren. Es liegt nahe, an ein Gitter von adsorbierten Molekülen zu denken**, doch sind natürlich auch andere Deutungen möglich. Eine Diskussion wird erst zweckmäßig sein, wenn ein größeres Beobachtungsmaterial vorliegt.

Von anderen Kristallen haben wir noch KCl und KBr untersucht. Bei He und KCl erhielten wir Reflexion von der gleichen Größenordnung wie beim Steinsalz, aber schwächere Beugung, bei KBr nur sehr schwache Reflexion und keine meßbare Beugung. Von anderen Gasen haben wir noch Neon untersucht, das weder an LiF noch an KCl merkbare reguläre Reflexion zeigt.

* Dies ist gleichzeitig ein guter Beweis dafür, daß bei unseren Versuchen keine Wellenlängenauslese stattfindet, was auch schon aus unseren Beugungskurven direkt folgt.

** Es wäre übrigens auch möglich, daß unser Kreuzgitter überhaupt aus adsorbierten Molekülen besteht, nur müßten diese dann bezüglich Gitterkonstante und Anordnung mit dem LiF-Gitter übereinstimmen.

Die hier beschriebenen Versuche sind noch in vielen Beziehungen ergänzungsbedürftig. Selbstverständlich werden Versuche mit „monochromatischen" Molekularstrahlen in manchen Punkten wesentlich einfachere und besser zu deutende Resultate ergeben. Die Monochromatisierung dürfte keine besonderen experimentellen Schwierigkeiten machen. Sie kann entweder durch rotierende Zahnräder oder durch „Vorzerlegung" mit einem zweiten Kristall erfolgen. Andererseits wäre es für die Fortführung der Versuche sehr wichtig, wenn insbesondere das Problem der Verteilung der Intensität auf den gespiegelten und die gebeugten Strahlen theoretisch näher untersucht würde.

Zusammenfassung. Die vorliegenden Versuche haben gezeigt, daß ein Strahl aus He- oder H_2-Molekülen, der auf eine Spaltfläche von LiF trifft, von dieser wie von einem Kreuzgitter gebeugt wird. Es wurden verschiedene Ordnungen der Beugungsspektren (0,1; 0, −1; 1,1 und −1, −1) untersucht; Einfallswinkel und Gitterorientierung wurden variiert. Die de Brogliewellenlänge wurde durch Temperaturänderung des Strahles (Variation von v) und Änderung des Gases (Variation von m) variiert. Das Resultat unserer Versuche läßt sich wie folgt zusammenfassen: Trifft ein Strahl von Gasmolekülen auf eine Kristallspaltfläche auf, so zeigen die reflektierten und gestreuten Strahlen eine Intensitätsverteilung, die in allen Einzelheiten der bei der Beugung von Wellen an einem Kreuzgitter auftretenden Intensitätsverteilung entspricht. Setzt man für die Gitterkonstante des Kreuzgitters den Abstand gleichnamiger Ionen ein, so erhält man für die dem Strahl zuzuordnende Wellenlänge genau den de Broglieschen Wert $\lambda = \frac{h}{mv}$.

Anhang. Berechnung der Kreuzgitterspektren.

Wir betrachten ein quadratisches Kreuzgitter, legen die x- und y-Achse unseres kartesischen Koordinatensystems in die beiden Hauptachsen des Gitters und den Nullpunkt in den Durchstoßpunkt des einfallenden Strahles. Sein Querschnitt wird als unendlich klein angenommen. Bildet der einfallende Strahl die Winkel α_0, β_0 und γ_0 mit der x-, y- und z-Achse, so ist die Richtung eines gebeugten Strahles bestimmt durch die Winkel α, β und γ, die sich aus den Gleichungen

$$\cos\alpha - \cos\alpha_0 = h_1 \cdot \frac{\lambda}{d},$$

$$\cos\beta - \cos\beta_0 = h_2 \cdot \frac{\lambda}{d}$$

ergeben. λ ist die Wellenlänge, d die Gitterkonstante, h_1 und h_2 sind ganze Zahlen (Ordnungsnummern des Spektrums). Jeder gebeugte Strahl ist also die Schnittgerade zweier Kegel um die x- bzw. y-Achse mit der Spitze im Nullpunkt und den erzeugenden Winkeln α bzw. β.

Wir betrachten zunächst den Spezialfall, daß die Einfallsebene die x—z-Ebene ist. Dann ist

$$\beta_0 = 90^0, \cos\beta_0 = 0 \text{ und } \alpha_0 = R - \gamma_0.$$

Setzen wir $h_1 = h_2 = 0$, so erhalten wir den reflektierten Strahl als Schnittgerade des α-Kegels (Kegel um die x-Achse mit dem Winkel α), wobei jetzt $\alpha = \alpha_0$ ist, und des β-Kegels, der in diesem Falle zur x—z-

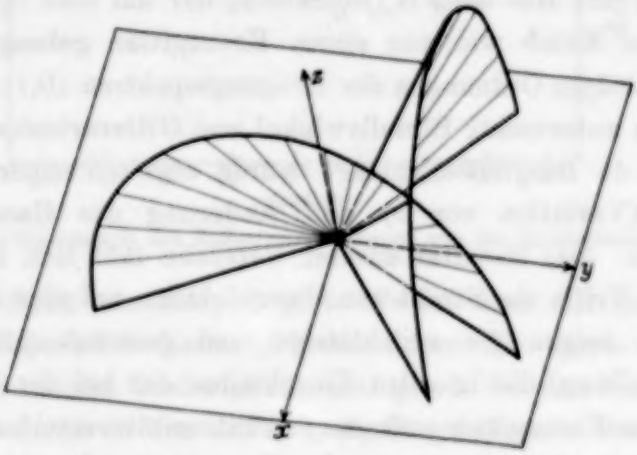


Fig. 25. Konstruktion der Kreuzgitterspektren.

Ebene ausartet. Setzen wir $h_1 = 0$, $h_2 = \pm 1$, so erhalten wir die hauptsächlich von uns untersuchten Spektren der Ordnung $0, \pm 1$. Die gebeugten Strahlen sind dann die Schnittgeraden des α-Kegels mit dem Winkel $\alpha = \alpha_0$ und des β-Kegels mit dem Winkel β, dessen Zahlenwert sich aus der Gleichung

$$\cos\beta = \pm\frac{\lambda}{d}$$

ergibt (s. Fig. 25). Die Kegel schneiden sich nur dann, wenn $R - \beta < \alpha_0$ ist. Zur leichteren Übersicht denken wir uns die Schnittkreise unserer Kegel mit der Einheitskugel um den Nullpunkt parallel zur x-Achse auf die y—z-Ebene projiziert (Fig. 26). Der α-Kreis (Schnittkreis zwischen α-Kegel und Einheitskugel) wird ohne Größenänderung als Kreis um den Nullpunkt abgebildet, die beiden β-Kreise ($h_2 = \pm 1$) werden Gerade parallel zur z-Achse. Der Fahrstrahl vom Nullpunkt zum um die z-Achse drehbaren Auffänger schneidet aus der Einheitskugel

einen zur x—y-Ebene parallelen Kreis („Auffängerkreis") heraus, dessen Projektion eine den α-Kreis im Schnittpunkt mit der z-Achse berührende, zur y-Achse parallele Gerade bildet. Dabei ist der Auffänger, wie es bei unseren Versuchen der Fall war, so justiert gedacht, daß er bei der Stellung in der Einfallsebene den reflektierten Strahl aufnimmt. Wie aus Fig. 26 ersichtlich, würde man also mit dieser Anordnung den gebeugten Strahl nicht messen können, da er näher am Kristall liegt als der reflektierte Strahl. Bei den ersten Versuchen wurde diese Schwierigkeit so umgangen, daß mit einem hohen Auffängerspalt gearbeitet wurde, so daß der Auffänger den aus Fig. 26 ersichtlichen Streifen bestrich.

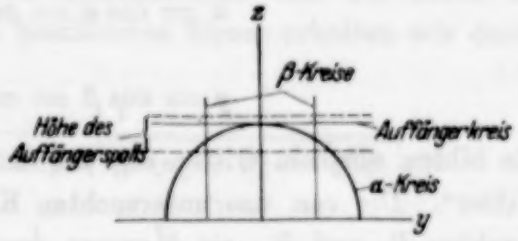


Fig. 26. Parallelprojektion parallel zur x-Achse auf die yz-Ebene.

Bei den in Teil II beschriebenen Versuchen wurde, wie im Text erwähnt, der Kristall um die y-Achse gekippt. Die in Fig. 27 gezeichnete Parallelprojektion (das Koordinatensystem ist im Kristall fest und wird mit ihm gekippt) unterscheidet sich von der früheren dann dadurch, daß der α-Kreis wegen der Vergrößerung des Einfallswinkels um den Kippwinkel größer wird und der Auffängerkreis statt in eine Gerade in eine sehr flache Ellipse projiziert wird, die den α-Kreis schneidet. Bei bestimmter Stellung des Auffängers (Drehung um die z-Achse bei nicht gekipptem Kristall) kann man also den Kippwinkel so wählen, daß der gebeugte Strahl in den Auffänger gelangt. In Wirklichkeit ist dieser Winkel wegen der endlichen Dimensionen von Strahl und Auffänger natürlich nicht ganz scharf; wir sind, wie im Text erwähnt, so vorgegangen, daß wir jedesmal denjenigen Kippwinkel aufgesucht haben, der dem Maximum an Intensität entsprach. Dreht man umgekehrt bei konstanter Kippung den Auffänger, so mißt man nicht den reflektierten Strahl, sondern gebeugte Strahlen, die um so weiter vom reflektierten Strahl entfernt liegen, je größer der Kippwinkel ist (vgl. Kurven XXVIII bis XXX in Fig. 20).

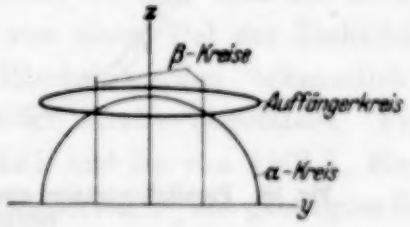


Fig. 27. Parallelprojektion für gekippten Kristall.

Zur Berechnung der Beugungswinkel eignet sich besser die Projektion der Einheitskugel parallel zur z-Achse. Wir erhalten dabei die

in der Röntgenspektroskopie als „Methode des reziproken Gitters" bekannte Darstellung. Fig. 28 zeigt den Spezialfall, in dem der einfallende Strahl in der x—z-Ebene liegt. Die eingezeichneten Punkte sind die Projektionen der Durchstoßpunkte der gebeugten Strahlen mit der Einheitskugel. Ihre Koordinaten sind gegeben durch die Gleichungen

$$x = \cos\alpha = \cos\alpha_0 + h_1 \frac{\lambda}{d},$$

$$y = \cos\beta = \cos\beta_0 + h_2 \frac{\lambda}{d}.$$

Sie bilden also ein Gitter mit der Gitterkonstante λ/d, das „reziproke Gitter". Die von uns untersuchten Kreuzgitterspektren entsprechen den Punkten P_1 und P_2, sie kommen nur dann zustande, wenn P_1 und P_2

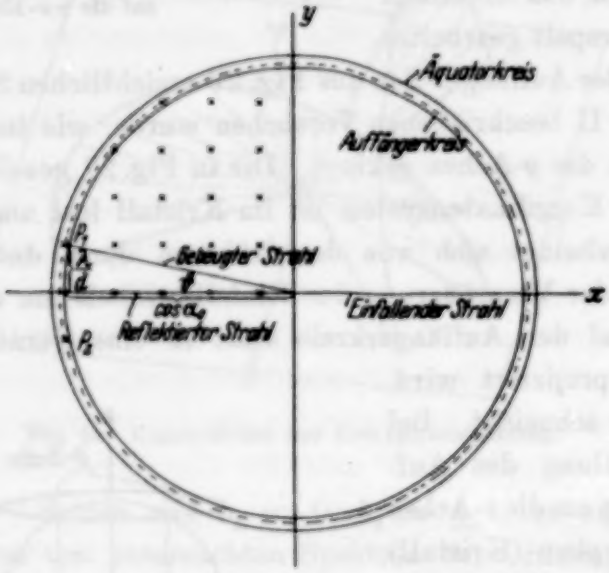


Fig. 28. Parallelprojektion parallel zur z-Achse auf die xy-Ebene, reziprokes Gitter.

innerhalb des Äquatorkreises liegen. Die Projektion des Auffängerkreises wird ebenfalls ein Kreis um den Nullpunkt mit dem Radius $\cos\alpha_0$. Man sieht wieder, daß die Punkte P_1 und P_2 nicht auf dem Auffängerkreis liegen, die gebeugten Strahlen also nicht vom Auffänger getroffen werden. Um die durch die Punkte P_1 und P_2 gegebenen Beugungsspektren messen zu können, müßten wir also den Auffänger so justieren, daß die Projektion des Auffängerkreises den gestrichelten Kreis ergibt. Dann wäre der Winkel ϑ_0 zwischen der Einfallsebene und der durch die z-Achse und den gebeugten Strahl bestimmten Ebene, den wir messen, gegeben durch

$$\operatorname{tg}\vartheta_0 = \frac{\lambda}{d} \cdot \frac{1}{\cos\alpha_0}.$$

Wie gesagt, konnten wir diesen einfachen Fall aus apparativen Gründen nicht realisieren, sondern haben den Kristall um die y-Achse um den Winkel δ gekippt. Die Drehachse des Auffängers ist dann nicht mehr die z-Achse, sondern gegen die z-Achse um den Winkel δ geneigt (z'-Achse), und die Projektion des Auffängers ist kein Kreis mehr. Den von uns gemessenen Winkel ϑ' zwischen der Einfallsebene und der durch die z'-Achse und den gebeugten Strahl bestimmten Ebene erhalten wir durch die Gleichung

$$\operatorname{tg}\vartheta' = \operatorname{tg}\vartheta \cdot \frac{1}{\cos\delta - (\sin\delta)\cdot\sqrt{\operatorname{tg}^2(\alpha_0+\delta) - \operatorname{tg}^2\vartheta}},$$

wobei

$$\operatorname{tg}\vartheta = \frac{y}{x} = \frac{\lambda}{d}\cdot\frac{1}{\cos(\alpha_0+\delta)}$$

ist, denn im raumfesten Koordinatensystem x', y', z' ist $\operatorname{tg}\vartheta' = \frac{y'}{x'}$, woraus die obige Formel durch Einsetzen der ungestrichenen Koordinaten folgt. Da alle vorkommenden Winkel klein (maximal 20^0) sind, genügt für unsere Zwecke die Näherung

$$\operatorname{tg}\vartheta' = (\operatorname{tg}\vartheta_0)\cdot\left[1 + \delta\operatorname{tg}\alpha_0\left(1+\sqrt{1-\frac{\operatorname{tg}^2\vartheta_0}{\operatorname{tg}^2\alpha_0}}\right)\right]^*,$$

Will man die Schwierigkeit, die darin liegt, daß der Auffängerkreis nicht als Kreis abgebildet wird, vermeiden, so muß man die stereographische Projektion, d. h. die Projektion von einem Pol der Einheitskugel auf die Äquatorebene, verwenden. Hierbei werden bekanntlich alle Kreise auf der Kugeloberfläche wieder als Kreise abgebildet. Fig. 29 zeigt als Beispiel diese Projektion für LiF und He von 180^0 K, Einfallswinkel $18^1/_2{}^0$, Kippung 3^0. P gibt den reflektierten, P_1 den gebeugten Strahl. Der Auffängerkreis liegt infolge der Kippung exzentrisch, sein Mittelpunkt liegt zwar auf der x-Achse, aber nicht im Nullpunkt, sondern nach links verschoben. Wir haben uns auch durch Ausführung der Projektion unter Berücksichtigung unserer Dimensionen von Strahl und Auffängerspalt überzeugt, daß der gemessene „Schwerpunkt" der Intensität praktisch,

* Der Kippwinkel δ selbst ist (nach freundlicher Mitteilung von Herrn W. Gordon) durch die Gleichung

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1-\sqrt{1-\operatorname{tg}^2\vartheta_0}}{2\operatorname{tg}\alpha_0}$$

gegeben. Für die bei unseren Versuchen auftretenden kleinen Winkel genügt die Näherung $\delta = \frac{\vartheta_0^2}{4\alpha_0}$.

d. h. innerhalb $^1/_4{}^0$, denselben Beugungswinkel ergibt, den man unter Vernachlässigung der Dimensionen erhält.

Dreht man den Kristall in seiner Ebene um den Winkel ε, so wird

$$\cos\alpha_0 = \cos\alpha_{00} \cdot \cos\varepsilon,$$
$$\cos\beta_0 = \cos\alpha_{00} \cdot \sin\varepsilon,$$

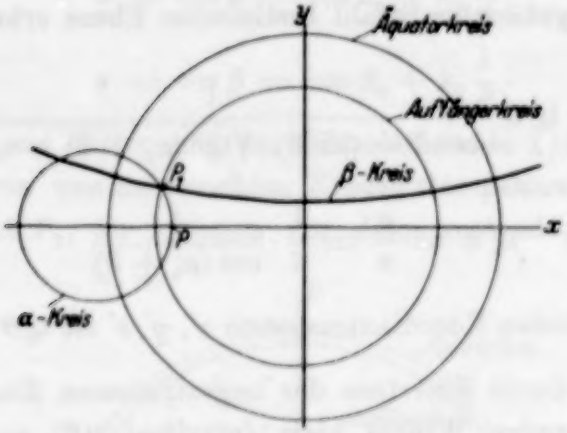


Fig. 29. Konstruktion des gebeugten Strahls in stereographischer Projektion für gekippten Kristall.

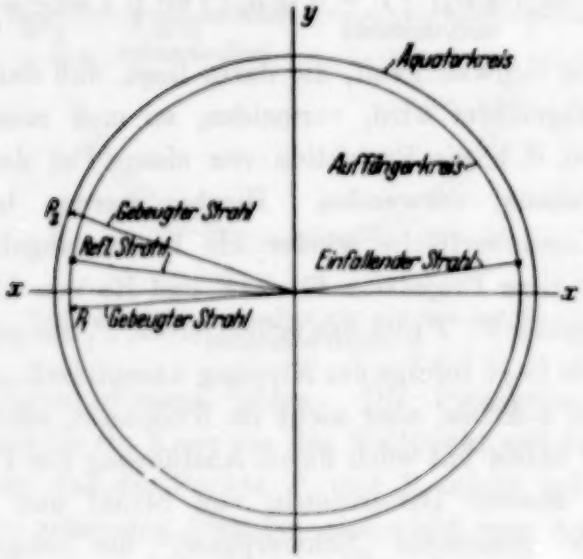


Fig. 30. Parallelprojektion für gedrehten Kristall.

wobei α_{00} ($= \alpha_0$ für $\varepsilon = 0$) der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Kristalloberfläche (Glanzwinkel) ist. Für kleine Drehwinkel ε ist der Effekt der, daß das Beugungsspektrum auf der einen Seite näher an den Auffängerkreis heranrückt (P_1 in Fig. 30, Parallelprojektion parallel zur z-Achse auf die $x-y$-Ebene mit im Kristall

festem Koordinatensystem) und daher bei kleineren Kippwinkeln gemessen wird, während das Beugungsspektrum auf der anderen Seite vom Auffängerkreis nach dem Äquatorkreis hinrückt und daher große Kippwinkel erfordert. Auch bricht das Spektrum hier schon bei viel kürzeren Wellen ab als auf der anderen Seite, weil die den langen Wellen entsprechenden Gitterpunkte schon außerhalb des Äquatorkreises liegen. Fig. 30 zeigt den von uns als Beispiel gemessenen Fall $\varepsilon = 8^0$. Für große ε, z. B. $\varepsilon = 45^0$, kommen die hier behandelten Beugungsspektren überhaupt nicht mehr zustande.

Die Berechnung der in der Einfallsebene liegenden Spektren zeigt, daß diese vollständig den Spektren eines Strichgitters entsprechen.

1. Fall: Drehung 0^0, d. h. eine Hauptachse des Oberflächengitters gleichnamiger Ionen liegt in der Einfallsebene (vgl. S. 96). Dann folgt aus den Gleichungen

$$\cos\alpha - \cos\alpha_0 = h_1 \frac{\lambda}{d}, \quad \cos\beta - \cos\beta_0 = h_2 \frac{\lambda}{d}$$

wegen $h_2 = 0$, $\beta = \beta_0 = 90^0$

$$\cos\alpha = \cos\alpha_0 + h_1 \frac{\lambda}{d},$$

d. h. die Spektren eines Strichgitters mit der Gitterkonstante d.

2. Fall: Drehung 45^0. Dann ist

$\alpha_0 = \beta_0$, $h_1 = h_2$, $\alpha = \beta$ und $2\cos^2\alpha = 1 - \cos^2\gamma = \cos^2(R-\gamma)$, wobei γ der Winkel mit der z-Achse (Einfallslot) ist. Also ist

$$\cos(R-\gamma) = \sqrt{2} \cdot \cos\alpha.$$

Wegen

$$\cos\alpha = \cos\alpha_0 + h_1 \frac{\lambda}{d} \quad \text{und} \quad \alpha_0 = R - \gamma_0$$

ist

$$\cos(R-\gamma) = \cos(R-\gamma_0) + h_1 \cdot \frac{\lambda}{d} \cdot \sqrt{2},$$

d. h. die Spektren sind die eines Strichgitters mit der Gitterkonstante $\frac{d}{\sqrt{2}}$.

Berechnung der Wellenlänge λ_m größter Intensität. Für die Geschwindigkeitsverteilung im Molekularstrahl gilt nach Maxwell*

$$dn = C \cdot e^{-\frac{v^2}{a^2}} \cdot v^3 dv$$

* Vgl. die Bemerkung von A. Einstein in ZS. f. Phys. 3, 417, 1920.

(α ist die wahrscheinlichste Geschwindigkeit im ruhenden Gas). Nach de Broglie ist

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad \text{oder} \quad v = \frac{h}{m \cdot \lambda} \quad \text{und} \quad dv = -\frac{h}{m \cdot \lambda^2} \cdot d\lambda.$$

Setzt man

$$\lambda_a = \frac{h}{m \cdot \alpha},$$

so ist

$$dn = C' \cdot e^{-\frac{\lambda_a^2}{\lambda^2}} \cdot \frac{1}{\lambda^5} d\lambda = C' \cdot f(\lambda) d\lambda.$$

Für die Wellenlänge λ_m größter Intensität ist $\frac{dn}{d\lambda} = C' f(\lambda)$ ein Maximum, also

$$\frac{df(\lambda)}{d\lambda} = 0.$$

Daraus folgt

$$\frac{\lambda_m^2}{\lambda_a^2} = \frac{2}{5}; \quad \lambda_m = \lambda_a \cdot \sqrt{0{,}4}.$$

Es ist

$$\lambda_a = \frac{h}{m\alpha} = 30{,}8 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{1}{\sqrt{T \cdot m}} \text{ cm},$$

also

$$\lambda_m = 19{,}47 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{1}{\sqrt{Tm}} \text{ cm}.$$

Die Zahlenwerte für die Gitterkonstante d haben wir aus dem Landolt-Börnstein entnommen, es ist für

$$\text{NaCl}: d = 3{,}980 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

und für

$$\text{LiF}: d = 2{,}845 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Die Werte von λ_m und λ_m/d für die von uns untersuchten Fälle gibt Tabelle 5.

Tabelle 5.

Temperatur	He = 4,00			H_2 = 2,016		
°K	$\lambda_m \cdot 10^8$ cm	$\frac{\lambda_m}{d}$ für NaCl	$\frac{\lambda_m}{d}$ für LiF	$\lambda_m \cdot 10^8$ cm	$\frac{\lambda_m}{d}$ für NaCl	$\frac{\lambda_m}{d}$ für LiF
100	0,974	0,2446	0,3423	1,371	0,3450	0,4828
180	0,727	—	0,255	—	—	—
295	0,570	0,1432	0,2003	0,805	0,2024	0,2830
590	0,405	0,1018	0,1424	0,570	0,1432	0,2003

Mit Hilfe dieser Zahlen und der oben abgeleiteten Gleichung

$$\operatorname{tg}\vartheta' = (\operatorname{tg}\vartheta_0)\left[1 + \delta \operatorname{tg}\alpha_0\left(1 + \sqrt{1 - \frac{\operatorname{tg}^2\vartheta_0}{\operatorname{tg}^2\alpha_0}}\right)\right]$$

sind die im Text angegebenen Beugungswinkel von λ_m berechnet. Wenn wir verlangen, daß die Maxima unserer Kurven mit den für λ_m berechneten Beugungswinkeln der Lage nach übereinstimmen, so setzen wir dabei voraus, daß die Dispersion konstant ist. Dies ist bei den von uns untersuchten Kreuzgitterspektren stets mit genügender Annäherung der Fall (vgl. S. 110). Auch bei den Strichgitterspektren ist in den von uns untersuchten Fällen die durch die variable Dispersion hervorgerufene Verschiebung des Intensitätsmaximums im allgemeinen klein. Die Berechnung dieser Verschiebung ist kurz folgende: Es ist

$$\cos(R-\gamma) = \cos(R-\gamma_0) \pm \frac{\lambda}{d}\sqrt{2}; \qquad (h_1 = \pm 1)$$

sowie

$$dn = C' \cdot e^{-\frac{\lambda_a^2}{\lambda^2}} \cdot \frac{1}{\lambda^5} \cdot d\lambda = C' \cdot f(\lambda)\, d\lambda = C'' \varphi(\gamma)\, d\gamma.$$

Das Maximum dieser Kurve liegt bei

$$\frac{d\varphi(\gamma)}{d\gamma} = 0,$$

woraus sich ergibt, daß

$$2\frac{\lambda_a^2}{\lambda_m^2} - 5 = \pm \frac{\lambda_m}{d} \cdot \frac{\cos(R-\gamma_m)}{\sin^2(R-\gamma_m)}$$

ist, wobei γ_m der Beugungswinkel ist, dem die größte Intensität entspricht, λ_m die zugehörige Wellenlänge. Die hieraus berechnete Verschiebung des Intensitätsmaximums (für kleine Verschiebungen wurde eine Näherungsformel benutzt) vergrößert stets den Winkel $(R - \gamma_m)$ mit der Kristalloberfläche. Für $h = +1$ (gebeugter Strahl zwischen Kristalloberfläche und reflektiertem Strahl) ist sie für den Einfallswinkel 45° zwar 11° ($R - \gamma_m = 19°$ statt 8°), aber schon für 55° Einfallswinkel nur noch 2° und für die größeren Einfallswinkel noch kleiner; für $h = -1$ (gebeugter Strahl auf der anderen Seite des reflektierten) ist sie durchweg höchstens 1° oder kleiner.

Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems *).

Von **V. Fock** in Leningrad.

(Eingegangen am 21. Februar 1930.)

Das Variationsprinzip $\int \delta\overline{\Psi}\,(L-E)\,\Psi\,d\tau = 0$ (L = Energieoperator) liefert bekanntlich die Wellengleichung im Konfigurationsraum. Es wird gezeigt, daß der Ansatz $\Psi = \psi_1(x_1)\,\psi_2(x_2)\ldots\psi_N(x_N)$ (N = Anzahl der Elektronen) zu den Gleichungen der Hartreeschen Theorie des „selfconsistent field" führt. Dieser Ansatz hat aber nicht die richtige Symmetrie. In dem wichtigen Spezialfall der „völligen Entartung des Termsystems" kann aber Ψ durch ein Produkt zweier Determinanten [Formel (50) des Textes] approximiert werden. Die entsprechende Rechnung wird durchgeführt. Die Gleichungen, die sich für $\psi_i(x)$ ergeben, enthalten „Austauschglieder" und können als Eulersche Gleichungen eines dreidimensionalen Variationsproblems mit der Energie als Wirkungsintegral [Formel (93)] aufgefaßt werden. Die Gleichungen sind nicht wesentlich komplizierter als die von Hartree, dürften aber viel genauere Resultate ergeben. Zum Schluß wird eine Formel für die Intensitäten angegeben, die Glieder enthält, welche einer „Umgruppierung" der inneren Elektronen bei einem Quantensprung entsprechen.

1. Das nichtrelativistische quantenmechanische Mehrkörperproblem hat bereits in den ersten Arbeiten von E. Schrödinger** seine mathematische Formulierung gefunden. Eine exakte Lösung der Schrödingerschen Wellengleichung im 3 N-dimensionalen Konfigurationsraum (N = Anzahl der Elektronen) bietet aber unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten, und bei der Behandlung dieses Problems ist man auf Näherungsmethoden angewiesen.

Eine geistreiche Näherungsmethode ist von D. R. Hartree*** vorgeschlagen worden. Die Ableitung der Wellengleichung von Hartree beruht aber auf physikalischen Betrachtungen, deren Beziehung zur Schrödingerschen Wellengleichung nicht von vornherein klar ist und erst nachträglich durch eine besondere Untersuchung**** aufgestellt werden mußte.

In der Methode von Hartree (method of selfconsistent field) wird der klassische Begriff der Bahn (in sinngemäßer quantenmechanischer

---

* Vorgetragen in der Russischen Physikalisch-Chemischen Gesellschaft am 17. Dezember 1929.

** E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem I, II, III und IV. Ann. d. Phys. 1926.

*** D. R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89, 111, 1928.

**** J. A. Gaunt, A Theory of Hartrees atomic fields. Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 328, 1928.

Deutung) beibehalten, was der gesamten Methode eine große physikalische Anschaulichkeit verleiht. Daß der Begriff der Bahn auch in der Quantenmechanik in weitgehendem Maße brauchbar ist, wird durch die Möglichkeit bestätigt, die Atomspektren auf Grund der alten Bohrschen Theorie zu klassifizieren. Es entsteht nun die Frage, ob die Methode von Hartree auch wirklich das Optimum leistet, das mit der Beschreibung des Zustandes eines Atoms durch Angabe der Bahnen (Wellenfunktionen) einzelner Elektronen verträglich ist.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir zeigen, daß dieses Optimum in der Hartreeschen Methode noch nicht erreicht wird. Mit Hilfe des Variationsprinzips wollen wir für dreidimensionale Wellenfunktionen ein Gleichungssystem aufstellen, das genauer ist als dasjenige von Hartree. In unserem Gleichungssystem treten Glieder auf, die den sogenannten „Austausch" repräsentieren; die Vernachlässigung der Austauschglieder führt zu dem Gleichungssystem von Hartree zurück.

In unserer Theorie wird der Spin nur insofern berücksichtigt, als es erforderlich ist, dem Pauliprinzip Rechnung zu tragen; der Spin tritt also nur implizite auf, indem er die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktion beeinflußt. Die Spinglieder im Energieoperator werden dagegen vernachlässigt. Eine solche Betrachtungsweise ist aber wohl berechtigt, denn die Spinkorrektionen sind jedenfalls kleiner als die, welche durch den „Austausch" verursacht werden.

2. Die Schrödingersche Wellengleichung ist bekanntlich die Eulersche Gleichung des Variationsproblems

$$\delta \int \overline{\psi} (L - E) \psi \, d\tau = 0, \tag{1}$$

wo L der Energieoperator ist. Wegen der Selbstadjungiertheit von L kann die Gleichung (1), wie leicht zu beweisen ist, durch

$$\int \delta \overline{\psi} (L - E) \psi \, d\tau = 0 \tag{2}$$

ersetzt werden.

Wir wollen im folgenden die drei Koordinaten x_k, y_k, z_k eines Elektrons durch ein Zeichen x_k andeuten.

Ferner ist es zweckmäßig, mit Hartree sogenannte „atomare" Maßeinheiten zu benutzen, nämlich

Länge: $a_H = \dfrac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0{,}529 \cdot 10^{-8}$ cm, Radius des ersten Bohrschen Kreises,

Ladung: $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ CGS, Ladung eines Elektrons,

Masse: $m = 9{,}00 \cdot 10^{-28}$ g, Masse eines Elektrons.

In diesen Einheiten ist der numerische Wert von $h/2\pi$ gleich 1 und derjenige der Lichtgeschwindigkeit gleich 137 (reziproker Wert der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstante).

In atomaren Einheiten ausgedrückt lautet der Energieoperator für das N-Elektronenproblem:

$$\left.\begin{aligned} L &= \sum_{k=1}^{N} H_k + \sum_{i>k=1}^{N} \frac{1}{r_{ik}}, \\ H_k &= -\frac{1}{2}\Delta_k - \frac{N}{r_k}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Hier bezeichnet Δ_k den auf die Koordinaten des k-ten Elektrons angewandten Laplaceschen Operator, r_k die Entfernung des k-ten Elektrons vom Kern, r_{ik} den Abstand zwischen den Elektronen i und k.

Im Variationsproblem (1) oder (2) können wir nun für Ψ verschiedene Ansätze machen. Suchen wir Ψ in Form einer endlichen Summe von Produkten von Funktionen $\psi_i(x_i)$ der Koordinaten je eines Elektrons, so können wir sagen, daß im betrachteten Zustand des Atoms bestimmte Bahnen vertreten und mit einer bestimmten Zahl von Elektronen besetzt sind. Die betreffende Beschreibung des Atomzustandes kann daher als mit der Bahnvorstellung verträglich angesehen werden.

Verschiedenen Ansätzen für die Wellenfunktion entsprechen verschiedene Gleichungssysteme für die einzelnen Funktionen ψ_i. Wie sich zeigen wird, führt der Ansatz

$$\Psi = \psi_1(x_1)\,\psi_2(x_2)\cdots\psi_N(x_N) \tag{4}$$

zu den Gleichungen von Hartree. Das einfache Funktionenprodukt (4) hat aber (mit Ausnahme des Heliumatoms im Grundzustand) nicht die richtigen Symmetrieeigenschaften, die durch die Gruppentheorie gefordert werden; deshalb stellen auch die Hartreeschen Gleichungen nur eine ziemlich grobe Näherung dar. Diese Näherung entspricht einer Vernachlässigung der sogenannten Austauschenergie.

Man kann aber eine bessere Näherung erhalten, wenn man für Ψ einen Ausdruck wählt, der als eine richtige Eigenfunktion nullter Näherung betrachtet werden kann und die richtige Symmetrie hat; dann enthalten die aus dem Variationsprinzip folgenden Gleichungen Glieder, welche den sogenannten Austausch repräsentieren. Der Ausdruck für Ψ ist ein Produkt zweier Determinanten mit den Elementen $\psi_i(x_k)$ oder eine Summe

solcher Determinantenprodukte*. Der einfachste und wichtigste Spezialfall, wo die Wellenfunktion sich als ein einziges Determinantenprodukt darstellen läßt (das ist der Fall der „völligen Entartung des Termsystems" nach Heitler), wird in dieser Arbeit durchgerechnet.

3. Um den Gang der Rechnungen klarzumachen, wollen wir mit dem einfachsten Beispiel anfangen, nämlich mit dem Heliumatom.

Der Energieoperator für das Zweielektronenproblem lautet:

$$L = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}}. \tag{5}$$

Das Variationsprinzip (2) schreiben wir in der Form:

$$\iint \delta\,\overline{\psi}\,(L - E)\,\psi\,d\tau_1\,d\tau_2 = 0. \tag{6}$$

Für den Grundzustand des Heliumatoms machen wir für Ψ den Ansatz

$$\Psi = \psi(x_1)\,\psi(x_2). \tag{7}$$

Diesen Wert von Ψ führen wir in (2) ein. Wir erhalten

$$\iint [\delta\,\overline{\psi}\,(x_1)\,\overline{\psi}\,(x_2) + \overline{\psi}\,(x_1)\,\delta\,\overline{\psi}\,(x_2)]\,(L - E)\,\psi\,(x_1)\,\psi\,(x_2)\,d\tau_1\,d\tau_2 = 0.$$

Wegen der Symmetrie von L und Ψ in bezug auf x_1 und x_2 liefern die beiden Glieder in der eckigen Klammer einen gleich großen Beitrag und man erhält

$$\int d\tau_1\,\delta\,\overline{\psi}\,(x_1) \int \overline{\psi}\,(x_2)\left(H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} - E\right)\psi\,(x_1)\,\psi\,(x_2)\,d\tau_2 = 0. \tag{8}$$

Das innere Integral ist gleich

$$H_1\,\psi(x_1) + G(x_1)\,\psi(x_1 - E_0\,\psi(x_1),$$

wo

$$G\,(x_1) = \int \frac{|\,\psi\,(x_2)\,|^2\,d\tau_2}{r_{12}} \tag{9}$$

und

$$E_0 = E - \int \overline{\psi}\,(x_2)\,H_2\,\psi\,(x_2)\,d\tau_2 \tag{10}$$

gesetzt ist. Wir haben also

$$\int d\tau\,\delta\,\overline{\psi}\,(x)\,[H + G\,(x) - E_0]\,\psi\,(x) = 0 \tag{11}$$

und erhalten für $\psi(x)$ die Gleichung

$$[H + G(x) - E_0]\,\psi(x) = 0, \tag{12}$$

* Siehe z. B. W. Heitler, Störungsenergie und Austausch beim Mehrkörperproblem. ZS. f. Phys. **46**, 47, 1927; I. Waller und D. R. Hartree, On the Intensity of Total Scattering of X-Rays, § 3. Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 119, 1929.

die genau mit der Hartreeschen übereinstimmt. Der Eigenwert E des Energieoperators ist mit dem Parameter E_0 durch die Relation (10) verbunden, die sich auch mit Hilfe von (12) in der Form

$$E = 2E_0 - \int G(x) |\psi(x)|^2 dx \tag{13}$$

schreiben läßt. Die letztere Gleichung fällt mit der von Gaunt (l. c.) angegebenen zusammen. Die beiden Gleichungen (12) und (13) von Hartree und Gaunt folgen hier ganz automatisch aus dem Variationsprinzip.

Man kann die weitere Annahme machen, daß $\psi(x) = \psi(x, y, z)$ nur vom Abstand r vom Kern abhängen soll. Die Funktion $G(xyz)$ ist dann auch eine Funktion von r allein, so daß man in der Gleichung (12) die kugelsymmetrische Lösung aufzusuchen hat.

Für das angeregte Heliumatom hat man

$$\Psi = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2) + \psi_1(x_2)\psi_2(x_1) \tag{14}$$

zu setzen und für Parhelium

$$\Psi = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_1(x_2)\psi_2(x_1). \tag{15}$$

Im letzteren Falle darf man annehmen, daß ψ_1 und ψ_2 orthogonal sind; wir nehmen sie auch als normiert an. Geht man mit (15) in (6) ein, so bekommt man das Gleichungssystem:

$$\left.\begin{aligned} H\psi_1(x) + G_{22}(x)\psi_1(x) - G_{21}(x)\psi_2(x) \\ = E - H_{22})\psi_1(x) + H_{21}\psi_2(x), \\ H\psi_2(x) + G_{11}\psi_2(x) - G_{12}\psi_1(x) = H_{12}\psi_1(x) + (E - H_{11})\psi_2(x). \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Hier bezeichnet

$$\left.\begin{aligned} G_{ik}(x) &= \int \frac{\overline{\psi}_i(x')\psi_k(x')}{r} dx', \\ H_{ik} &= \int \overline{\psi}_i(x) H \psi_k(x) dx. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Wir setzen noch zur Abkürzung

$$\left.\begin{aligned} (ik|G|lm) &= \iint \overline{\psi}_i(x')\overline{\psi}_k(x)\psi_l(x')\psi_m(x)\frac{dx\,dx'}{r} \\ &= \int \overline{\psi}_i(x)\psi_l(x)G_{km}(x)dx \\ &= \int \overline{\psi}_k(x)\psi_m(x)G_{il}(x)dx. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Im Gleichungssystem (16) repräsentieren $G_{12}(x)$ und $G_{21}(x)$ sowie H_{12} und H_{21}, also die Koeffizienten mit verschiedenen Indizes, den Austausch. Die Größen G_{12} und G_{21} sind zwar im allgemeinen kleiner als G_{11} und G_{22}, aber immerhin so beträchtlich, daß sie nicht vernachlässigt werden dürfen*.

* Vgl. J. A. Gaunt, Anmerkung auf S. 331, l. c.

Multiplizieren wir die erste der Gleichungen (16) mit $\overline{\psi}_1(x)$ und integrieren, so erhalten wir den folgenden Ausdruck für die Energie des Atoms:

$$E = H_{11} + H_{22} + (12|G|12) - (12|G|21). \tag{19}$$

Dieser Ausdruck läßt sich in einer anderen Form schreiben, die eine anschauliche Deutung zuläßt. Setzt man

$$\varrho(x, x') = \overline{\psi}_1(x)\,\psi_1(x') + \overline{\psi}_2(x)\,\psi_2(x'), \tag{20}$$

$$\varrho(x) = \varrho(x, x), \tag{21}$$

so wird

$$E = H_{11} + H_{22} + \frac{1}{2}\int\int \frac{\varrho(x)\,\varrho(x') - |\varrho(x, x')|^2}{r}\,dx\,dx'. \tag{22}$$

Hier stellen die beiden ersten Glieder H_{11} und H_{22} die Energie der einzelnen Elektronen dar und das Integral ist die Wechselwirkungsenergie der Elektronen. Zu beachten ist, daß im Zähler des Integranden nicht einfach $\varrho(x)\varrho(x')$ (Produkt der Ladungsdichten), sondern $\varrho(x)\varrho(x') - |\varrho(x, x')|^2$ steht, ein Ausdruck, der für $x = x'$ verschwindet. Diese Tatsache kann dahin gedeutet werden, daß das Elektron nicht auf sich selbst wirkt.

Mit dem Ansatz (14) für angeregtes Orthohelium gelangt man zu Gleichungen, die den Gleichungen (16) analog sind; nur haben die Austauschglieder G_{12}, H_{12} usw. ein entgegengesetztes Vorzeichen und es treten einige weitere Glieder auf, die davon herrühren, daß die Funktionen ψ_1, ψ_2 nicht mehr orthogonal angenommen werden dürfen.

4. Wir gehen nun zum N-Elektronenproblem über und machen zunächst für Ψ den Ansatz (4):

$$\Psi = \prod_{q=1}^{N} \psi_q(x_q). \tag{23}$$

Wie erwähnt, besitzt diese Funktion Ψ nicht die nötigen Symmetrieeigenschaften; wir wollen aber die Rechnung durchführen, um zu zeigen, daß der Ansatz (23) zu den Gleichungen von Hartree führt. Das Pauliprinzip kann hier nur dadurch berücksichtigt werden, daß man unter den Funktionen ψ_q höchstens zwei gleiche zuläßt.

Wir haben

$$\delta\psi = \sum_{q=1}^{N} \delta\psi_q(x_q)\,\Psi^{(q)}, \tag{24}$$

wo zur Abkürzung

$$\Psi^{(q)} = \frac{\Psi}{\psi_q(x_q)} \tag{25}$$

gesetzt ist. Das Variationsprinzip lautet:

$$\delta J = \int \delta \overline{\Psi} (L - E) \Psi \, d\tau = \sum_{q=1}^{N} \int \delta \overline{\psi}_q (x_q) A_q \, dx_q = 0. \quad (26)$$

Hier ist

$$\left.\begin{aligned} A_q = \int_{N-1} \cdots \int \overline{\Psi}^{(q)} \Big(\sum_{k=1}^{N} H_k - E \\ + \sum_{i>k=1}^{N} \frac{1}{2_{ik}} \Big) \psi_q (x_q) \psi^{(q)} \, dx_1 \cdots dx_{q-1} \, dx_{q+1} \cdots dx_N \\ = H_q \psi_q (x) + \Big[\sum_{i=1}^{N}{}' (G_{ii}(x_q) + H_{ii}) \\ + \sum_{i>k=1}^{N}{}'' W_{ik} - E \Big] \psi_q (x_q) \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

mit der Abkürzung

$$W_{ik} = (ik|\, G \,|ik) = \iint \frac{|\psi_i(x)|^2 \cdot |\psi_k(x')|^2}{r} dx \, dx'. \quad (28)$$

Der Strich am Summenzeichen soll hier und im folgenden andeuten, daß das Glied mit $i = q$ oder $k = q$ fortzulassen ist.

Im Ausdruck (26) für δJ müssen die Koeffizienten der unabhängigen Variationen $\delta \overline{\psi}_q$ gleich Null gesetzt werden. Falls die Funktion ψ_q in Ψ nur einmal vorkommt, muß $A_q = 0$ sein; wenn deren zwei gleich sind, z. B. $\psi_q = \psi_{q+1}$, so sind, wie eine leichte Überlegung zeigt, auch die Koeffizienten von $\delta \overline{\psi}_q$ und $\delta \overline{\psi}_{q+1}$ einander gleich, d. h. $A_q = A_{q+1}$. In jedem Falle folgt $A_q = 0$.

Wir schreiben diese Gleichung in der Form:

$$H \psi_q (x) + [V(x) - G_{qq}(x)] \psi_q (x) = \lambda_q \psi_q (x). \quad (29)$$

Hier bezeichnet

$$V(x) = \sum_{k=1}^{N} G_{kk}(x) \quad (30)$$

und

$$\lambda_q = E - \sum_{i=1}^{N}{}' H_{ii} - \sum_{i>k=1}^{N}{}'' W_{ik} \quad (31)$$

Die Gleichungen (29) stimmen genau mit den von Hartree abgeleiteten überein.

Für die Energie des Atoms gewinnt man den Ausdruck

$$E = \sum_{i=1}^{N} H_{ii} + \sum_{i>k=1}^{N} W_{ik}. \quad (32)$$

Man bestätigt leicht, daß dieser Ausdruck gleich

$$E = \frac{\int \overline{\psi} L \psi \, d\tau}{\int \overline{\psi} \psi \, d\tau} \tag{33}$$

ist, trotzdem die Gleichung $L\psi = E\psi$ nicht gilt, da Ψ keine exakte Lösung der Schrödingergleichung ist.

Setzt man den Ausdruck (32) in (31) ein, so bekommt man

$$\lambda_q = H_{qq} + \sum_{i=1}^{N}{}' W_{iq}. \tag{34}$$

Summiert man über q, so wird

$$\sum_{q=1}^{N} \lambda_q = 2E - \sum_{q=1}^{N} H_{qq}. \tag{35}$$

Die Gleichungen (29) sind die Eulerschen Gleichungen des folgenden Variationsproblems:

Es soll das Integral

$$W = \sum_{i=1}^{N} \int \overline{\psi}_i H \psi_i \, dx + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{N} (1 - \delta_{ik}) \iint \frac{\overline{\psi}_k(x') \psi_k(x') \overline{\psi}_i(x) \psi_i(x)}{r} \, dx \, dx' \tag{36}$$

zum Minimum gemacht werden, mit den Nebenbedingungen

$$\int \overline{\psi}_i(x) \psi_i(x) \, dx = 1. \tag{37}$$

Der Wert des Integrals W ist gleich der Energie E, wie der Vergleich mit Formel (32) zeigt. Die Größen λ_q sind Lagrangesche Faktoren.

Man kann (29) auch aus einem anderen Variationsprinzip ableiten. Die Koeffizienten $V(x)$ und $G_{qq}(x)$ in (29) hängen von den Funktionen $\psi_i(x)$ ab; man kann aber rein formal diese Koeffizienten als gegeben und die Gleichungen (29) als lineare Differentialgleichungen für $\psi_q(x)$ betrachten. Dann machen die $\psi_q(x)$ das Integral

$$W^* = \sum_{i=1}^{N} \int \overline{\psi}_i(x) [H + V(x) - G_{ii}(x)] \psi_i(x) \, dx \tag{38}$$

mit den früheren Nebenbedingungen (37) zum Minimum. Dieser Minimalwert ist gleich

$$W^* = 2E - \sum_{q=1}^{N} H_{qq} = \sum_{q=1}^{N} \lambda_q. \tag{39}$$

In unseren Gleichungen bezeichnet x symbolisch alle drei Raumkoordinaten xyz und $\psi_q(x)$ steht statt $\psi_q(x, y, z)$ usw. Geht man zu spezielleren Ansätzen für ψ_q über, so hat man folgendermaßen zu verfahren. Man bilde den Ausdruck

$$\iiint \delta \overline{\psi}_q(x, y, z) [H + V(x, y, z) - G_{qq}(x, y, z) - \lambda_q] \psi_q(x, y, z) \, dx \, dy \, dz, \tag{40}$$

mache für ψ_q den gewünschten Ansatz und setze den Koeffizienten der noch frei zu variierenden Funktion gleich Null.

Wir wollen hier die Rechnung für

$$\psi_q(x, y, z) = f_{nl}(r)\, Y_l(\vartheta, \varphi); \quad \int\int |Y_l(\vartheta, \varphi)|^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = 1 \quad (41)$$

(Y_l Kugelfunktion) durchführen. Das frei zu variierende Element ist hier die Funktion $f_{nl}(r)$, während $Y_l(\vartheta, \varphi)$ fest ist. Man hat dann

$$\int\int\int \delta\bar{\psi}_q(x, y, z)\, \Delta\psi_q(x, y, z)\, dx\, dy\, dz$$
$$= \int \delta\bar{f}_{nl}(r)\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f_{nl}}{\partial r}\right) - l(l+1) f_{nl}(r)\right] dr.$$

Ferner ist z. B.

$$\int\int\int \delta\bar{\psi}_q V(xyz)\, \psi_q\, dx\, dy\, dz = \int \delta\bar{f}_{nl}(r) f_{nl}(r) V^0(r)\, r^2\, dr,$$

wo

$$V^0(r) = \int\int V(xyz)\, |Y_l(\vartheta, \varphi)|^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi. \quad (42)$$

Analog bildet man aus $G_{qq}(xyz)$ die Funktion $G^0_{qq}(r)$.

Für $f_{nl}(r)$ bekommt man die Gleichung

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{d^2 f_{nl}}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{df_{nl}}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} f_{nl}\right)$$
$$+\left(-\frac{N}{r} + V^0(r) - G^0_{qq}(r)\right) f_{nl} = \lambda_q f_{nl}. \quad (43)$$

Wie man sieht, entspricht unsere Gleichung (43) nicht ganz dem von Hartree angegebenen Verfahren; nach Hartree hätte man z. B. die Funktion $V(x, y, z)$ über die Kugelfläche vom Radius r zu mitteln, d. h. den Ausdruck

$$\frac{1}{4\pi}\int\int V(xyz) \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$$

zu nehmen, während bei uns nach (42) die Mittelung mit Hilfe der „Gewichtsfunktion" $|Y_l(\vartheta, \varphi)|^2$ geschieht.

5. Wir betrachten jetzt wieder das N-Elektronenproblem, suchen aber für Ψ einen Ansatz mit der richtigen Symmetrie. Die Eigenschaften der Wellenfunktionen, die verschiedenen Termen entsprechen, wurden bereits eingehend von mehreren Autoren* mit Hilfe der Gruppentheorie untersucht, so daß wir hier fertige Resultate vor uns haben.

Der Sachverhalt ist hier kurz der folgende. Einem bestimmten Term entsprechen im allgemeinen mehrere, sagen wir s Wellenfunktionen

$$\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_s,$$

* Vgl. z. B. W. Heitler (l. c.) und I. Waller und D. R. Hartree (l. c.)

die von den Koordinaten der N Elektronen abhängen. Bei einer beliebigen Permutation P^a der Elektronen geht ω_j in ω_j' über; diese neue Funktion ω_j' läßt sich als eine lineare Kombination der alten, zum selben Term gehörenden Funktionen $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_s$ ausdrücken:

$$P^a \omega_j = \omega_j' = \sum_{i=1}^{s} P_{ij}^a \omega_i. \tag{44}$$

Die Koeffizienten P_{ij}^a bilden eine irreduzible Darstellung der Substitutionsgruppe. Die Funktionen $\omega_1, \ldots, \omega_s$ kann man immer so wählen, daß der Ausdruck

$$|\omega_1|^2 + |\omega_2|^2 + \cdots + |\omega_s|^2$$

in allen Elektronen symmetrisch wird, dann sind alle Matrizen P_{ij}^a unitär.

Wir wollen nun folgendes beweisen. Bildet man eine beliebige lineare Kombination der ω_i:

$$\Omega = a_1 \omega_1 + a_2 \omega_2 + \cdots + a_s \omega_s \tag{45}$$

und ist L ein selbstadjungierter, in allen Elektronen symmetrischer Operator, so ist der Ausdruck

$$A = \frac{\int \bar{\Omega} L \Omega \, d\tau}{\int \bar{\Omega} \Omega \, d\tau} \tag{46}$$

unabhängig von der Wahl der Konstanten a_i.

Ist L der Energieoperator, so liefert das Nullsetzen der Variation von A

$$\delta A = 0$$

die Schrödingergleichung für Ω. Unsere Behauptung besagt also, daß man bei der Ableitung der Schrödingergleichung aus dem Variationsprinzip eine beliebige lineare Kombination der Wellenfunktionen $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_s$ benutzen kann.

Zum Beweis zeigen wir zunächst, daß

$$\left.\begin{aligned} \int \bar{\omega}_j L \omega_i \, d\tau = 0 \quad (i \neq j), \\ \int \bar{\omega}_1 L \omega_1 \, d\tau = \int \bar{\omega}_2 L_2 \omega_2 \, d\tau = \cdots = \int \bar{\omega}_s L \omega_s \, d\tau \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

gilt, so daß die Matrix

$$L_{ji} = \int \bar{\omega}_j L \omega_i \, d\tau \quad (i, j = 1, 2, \cdots, s) \tag{48}$$

proportional der Einheitsmatrix ist. Die letztere Tatsache ist bekannt*; der Vollständigkeit wegen wollen wir aber hier den Beweis andeuten.

* Vgl. z. B. E. Wigner, ZS. f. Phys. **43**, 624, 1927, Formel (7a).

Ist L ein symmetrischer Operator, so erleiden die Funktionen

$$\xi_j = L\omega_j$$

bei einer Permutation P^a dieselbe Substitution wie die ω_j, nämlich

$$\xi_i' = P^a \xi_i = \sum_{l=1}^{s} P_{li}^a \xi_l.$$

Die Größen $\eta_j = \bar{\omega}_j$ erleiden, da die Matrix P^a unitär ist, die Substitution

$$\eta_j' = \sum_{k=1}^{s} P_{jk}^{(a^{-1})} \eta_k.$$

Wir bilden das Produkt $\eta_j' \xi_i'$ und berechnen dessen Mittelwert über alle $N!$ Permutationen. Infolge der Gleichung

$$\frac{1}{N!} \sum_a P_{jk}^{(a^{-1})} P_{li}^{(a)} = \frac{1}{s} \delta_{ij} \delta_{kl},$$

die in der Gruppentheorie bewiesen wird*, bekommt man

$$\frac{1}{N!} \sum_a \eta_j' \xi_i' = \frac{1}{s} \delta_{ij} \sum_{k=1}^{s} \eta_k \xi_k.$$

Integriert man diesen Ausdruck über den ganzen Konfigurationsraum und beachtet man die Gleichung

$$\int \eta_j' \xi_i' \, d\tau = \int \eta_j \xi_i \, d\tau = \int \bar{\omega}_j L \omega_i \, d\tau,$$

so bekommt man

$$\int \bar{\omega}_j L \omega_i \, d\tau = \delta_{ij} \frac{1}{s} \sum_{k=1}^{s} \int \bar{\omega}_k L \omega_k \, d\tau, \tag{49}$$

was mit (47) gleichbedeutend ist.

Aus (47) oder (49) folgt aber unmittelbar die Unabhängigkeit des Ausdrucks (46) von den Konstanten a_i; denn setzt man Ω in (46) ein, so treten im Zähler und im Nenner die α_i nur in der Kombination

$$|a_1|^2 + |a_2|^2 + \cdots + |a_s|^2$$

auf, welcher Ausdruck sich bei der Bildung des Quotienten heraushebt.

Unsere Aufgabe ist nun die folgende. Wir müssen aus den Funktionen $\psi_i(x_k)$ der Koordinaten je eines Elektrons einen Ausdruck bilden, der sich (in bezug auf Permutationen) wie eine lineare Kombination der zu einem Term gehörigen Eigenfunktionen $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_s$ verhält; dieser Ausdruck ist dann in das zu variierende Integral einzusetzen.

---

* Vgl. A. Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung, Satz 144.

In einem wichtigen Spezialfall, wo der betrachtete Term zu einem Termsystem gehört, das vollständig entartet ist, läßt sich bekanntlich der entsprechende Ausdruck in Form eines Produktes zweier Determinanten schreiben.

Wir betrachten als Beispiel den Fall von drei Elektronen (Lithiumatom); dabei sollen zwei unter ihnen auf einer und derselben Bahn sein. Aus den drei einfachen Produktfunktionen

$$\psi_1(x_2)\,\psi_1(x_3)\,\psi_2(x_1),$$
$$\psi_1(x_3)\,\psi_1(x_1)\,\psi_2(x_2),$$
$$\psi_1(x_1)\,\psi_1(x_2)\,\psi_2(x_3)$$

bilden wir die folgenden drei linearen Kombinationen:

$$\omega = \psi_1(x_2)\,\psi_1(x_3)\,\psi_2(x_1) + \psi_1(x_3)\,\psi_1(x_1)\,\psi_2(x_2) + \psi_1(x_1)\,\psi_1(x_2)\,\psi_2(x_3),$$

$$\omega_1 = -\psi_1(x_3)\begin{vmatrix}\psi_1(x_1) & \psi_2(x_1)\\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2)\end{vmatrix},$$

$$\omega_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_1(x_2)\begin{vmatrix}\psi_1(x_3) & \psi_2(x_3)\\ \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1)\end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_1(x_1)\begin{vmatrix}\psi_1(x_3) & \psi_2(x_3)\\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2)\end{vmatrix}.$$

Die Funktion ω ist in allen drei Elektronen symmetrisch; der entsprechende Term ist durch das Pauliprinzip verboten. Die Funktionen ω_1 und ω_2 gehören zu einem Term. Die Substitutionen, die ω_1 und ω_2 bei der Vertauschung der Elektronen erleiden, liefern die folgende irreduzible orthogonal-unitäre Darstellung der Permutationsgruppe

$$P^{(23)} = \begin{Vmatrix}\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{Vmatrix}, \quad P^{(31)} = \begin{Vmatrix}\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{Vmatrix}, \quad P^{(12)} = \begin{Vmatrix}-1 & 0\\ 0 & 1\end{Vmatrix},$$

$$P^{(123)} = \begin{Vmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{Vmatrix}, \quad P^{(213)} = \begin{Vmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{Vmatrix}, \quad E = \begin{Vmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{Vmatrix},$$

Aus der allgemeinen Theorie folgt (was hier auch unmittelbar leicht zu bestätigen ist):

$$\int \bar{\omega}_1 L\,\omega_2\,d\tau = 0; \quad \int \bar{\omega}_1 L\,\omega_1\,d\tau = \int \bar{\omega}_2 L\,\omega_2\,d\tau.$$

Aus diesem Beispiel sehen wir also, daß, trotzdem einem Term nicht eine, sondern mehrere (hier zwei) Funktionen angehören, es dennoch genügt,

im Variationsprinzip nur eine, und zwar eine beliebige lineare Kombination $\mathfrak{Q}$ der ω_i zu benutzen. Als solche können wir in unserem Beispiel einfach das Determinantenprodukt $\Psi = -\omega_1$ wählen:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) \end{vmatrix} \cdot \psi_1(x_3).$$

6. Wir wollen die Ableitung der Variationsgleichungen für den Fall durchführen, daß die Wellenfunktion durch ein Produkt zweier Determinanten approximiert werden kann.

Wir setzen

$$\Psi = \Psi_1 \Psi_2, \tag{50}$$

$$\Psi_1 = \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \cdots & \psi_q(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \cdots & \psi_q(x_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_1(x_q) & \psi_2(x_q) & \cdots & \psi_q(x_q) \end{vmatrix} \tag{51}$$

$$\Psi_2 = \begin{vmatrix} \psi_1(x_{q+1}) & \psi_2(x_{q+1}) & \cdots & \psi_p(x_{q-1}) \\ \psi_1(x_{q+2}) & \psi_2(x_{q+2}) & \cdots & \psi_p(x_{q+2}) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_1(x_{q+p}) & \psi_2(x_{q+p}) & \cdots & \psi_p(x_{q+p}) \end{vmatrix}. \tag{51*}$$

Hier ist $q + p = N$ die Anzahl der Elektronen; der Bestimmtheit wegen sei $q > p$ angenommen. Durch die Funktion Ψ wird ein Zustand beschrieben, in welchem q Bahnen vertreten sind, unter denen p doppelt besetzte vorkommen.

Die Funktionen

$$\psi_1(x),\ \psi_2(x),\ \ldots,\ \psi_q(x)$$

können alle orthogonal und normiert vorausgesetzt werden. In der Tat können zunächst die ersten p Funktionen orthogonalisiert werden; denn eine beliebige Substitution unter den ersten p Funktionen bewirkt nur die Multiplikation der Determinanten mit einem konstanten Faktor. Ferner kann man $\psi_{p+1}, \ldots, \psi_q$ durch lineare Kombinationen aller q Funktionen ersetzen, die so gewählt sind, daß $\psi_{p+1}, \ldots, \psi_q$ mit $\psi_1, \ldots, \psi_p$ und miteinander orthogonal werden. Endlich kann man alle q Funktionen normieren. Dadurch werden alle q Funktionen orthogonal und normiert, und es bleibt noch eine unitäre Substitution von $\psi_1, \ldots, \psi_p$ unter sich und von $\psi_{p+1}, \ldots, \psi_q$ unter sich frei wählbar.

Um bequemer mit Determinanten rechnen zu können, führen wir den „vollständig antisymmetrischen Tensor“

$$\varepsilon_{(\alpha)} = \varepsilon_{\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_q} \tag{52}$$

ein, indem wir festsetzen:

$\varepsilon_{\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_q} = 1$, wenn $\alpha_1, \ldots, \alpha_q$ alle verschieden sind und eine gerade Permutation von 1, 2, ..., q bilden, $\varepsilon_{\alpha_1 \ldots \alpha_q} = -1$, wenn die Permutation ungerade ist, und $\varepsilon_{\alpha_1 \ldots \alpha_q} = 0$, wenn unter den Zahlen $\alpha_1, \ldots, \alpha_q$ zwei oder mehrere gleiche vorkommen.

Die Determinante ψ_1 läßt sich dann schreiben

$$\Psi_1 = \sum_{(\alpha)} \varepsilon_{\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_q} \psi_{\alpha_1}(x_1)\, \psi_{\alpha_2}(x_2) \cdots \psi_{\alpha_q}(x_q). \tag{53}$$

Den Energieoperator L [Formel (3)] des N-Körperproblems zerlegen wir in drei Summanden. Der erste Summand L_1 soll alle Glieder enthalten, die nur von x_1 bis x_q abhängen, der zweite L_2, die nur von x_{q+1} bis x_{q+p} abhängigen, der dritte L_{12} die übrigen Glieder.

In Formeln:

$$L = L_1 + L_2 + L_{12}, \tag{54}$$

$$L_1 = \sum_{k=1}^{q} H_k + \sum_{i>k=1}^{q} \frac{1}{r_{ik}}, \tag{55}$$

$$L_2 = \sum_{k=q+1}^{q+p} H_k + \sum_{i>k=q+1}^{q+p} \frac{1}{r_{ik}}, \tag{56}$$

$$L_{12} = \sum_{i=1}^{q} \sum_{k=q+1}^{q+p} \frac{1}{r_{ik}}. \tag{57}$$

Die Variation des Integrals

$$\delta J = \int \delta \overline{\psi}\, (L - E)\, \psi\, d\tau$$

läßt sich dann schreiben:

$$\delta J = \iint \delta\, (\overline{\psi}_1 \overline{\psi}_2)\, (L_1 + L_2 + L_{12} - E)\, \psi_1 \psi_2\, d\tau_1\, d\tau_2, \tag{58}$$

wo

$$d\tau_1 = dx_1\, dx_2 \ldots dx_q,$$
$$d\tau_2 = dx_{q+1}\, dx_{q+2} \ldots dx_{p+q}$$

gesetzt ist. Wir bezeichnen zur Abkürzung

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= \int \overline{\psi}_1 \psi_1\, d\tau_1, & A_2 &= \int \overline{\psi}_2 \psi_2\, d\tau_2, \\ B_1 &= \int \overline{\psi}_1 L_1 \psi_1\, d\tau_1, & B_2 &= \int \overline{\psi}_2 L_2 \psi_2\, d\tau_2, \\ F_1 &= \int \overline{\psi}_1 L_{12} \psi_1\, d\tau_1, & F_2 &= \int \overline{\psi}_2 L_{12} \psi_2\, d\tau_2. \end{aligned}\right\} \tag{59}$$

Die A_i und B_i sind Konstanten, F_i Funktionen der Koordinaten. Mit diesen Abkürzungen bekommt man

$$\begin{aligned} \delta J = &\int \delta \overline{\psi}_1 [A_2 (L_1 - E) + B_2 + F_2]\, \psi_1\, d\tau_1 \\ &+ \int \delta \overline{\psi}_2 [A_1 (L_2 - E) + B_1 + F_1]\, \psi_2\, d\tau_2. \end{aligned} \tag{60}$$

Wir müssen die hier auftretenden Integrale berechnen. Wir berechnen zunächst das folgende Integral:

$$\int \overline{\Psi}_1 \Psi_1 \, d x_3 \, d x_4 \cdots d x_q$$
$$= \sum_{(\alpha)} \sum_{(\alpha')} \varepsilon_{(\alpha)} \varepsilon_{(\alpha')} \overline{\psi}_{\alpha_1}(x_1) \, \overline{\psi}_{\alpha_2}(x_2) \, \psi_{\alpha'_1}(x_1) \, \psi_{\alpha'_2}(x_2) \, \delta_{\alpha_3 \alpha'_3} \cdots \delta_{\alpha_q \alpha'_q},$$

da die ψ_i orthogonal und normiert sind. Die Summation nach (α') ergibt

$$\int \overline{\psi}_1 \psi_1 \, d x_3 \cdots d x_q = \sum_{(\alpha)} \varepsilon_{(\alpha)} \, \overline{\psi}_{\alpha_1}(x_1) \, \overline{\psi}_{\alpha_2}(x_2) \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \cdots & \psi_q(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \cdots & \psi_q(x_2) \\ \delta_{\alpha_3 1} & \cdots & \delta_{\alpha_3 q} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \delta_{\alpha_q 1} & \cdots & \delta_{\alpha_q q} \end{vmatrix}.$$

Diese Summe enthält $(q-2)!$ gleiche Glieder, da der Ausdruck unter dem Summenzeichen sich nicht ändert, wenn $\alpha_3, \ldots, \alpha_q$ beliebig permutiert werden.

Weiter ist

$$\varepsilon_{(\alpha)} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \cdots & \psi_q(x_1) \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \delta_{\alpha_q 1} & & \delta_{\alpha_q q} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \delta_{11} & \cdots & \delta_{1q} & \\ \cdots & \cdots & \cdots & \\ \psi_1(x_1) & \cdots & \psi_q(x_1) & \alpha_1 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \\ \psi_1(x_2) & \cdots & \psi_q(x_2) & \alpha_2 \\ \delta_{q1} & \cdots & \delta_{qq} & \end{vmatrix}.$$

$\psi_1(x_1) \ldots \psi_q(x_1)$ bildet hier die α_1-te und $\psi_1(x_2) \ldots \psi_q(x_2)$ die α_2-te Zeile. Die Determinante ist gleich

$$\begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(x_1) & \psi_{\alpha_2}(x_1) \\ \psi_{\alpha_1}(x_2) & \psi_{\alpha_2}(x_2) \end{vmatrix}.$$

Schreiben wir i und k statt α_1 und α_2, so wird das gesuchte Integral gleich

$$\int \overline{\psi}_1 \psi_1 \, d x_3 \cdots d x_q = (q-2)! \sum_{i,k=1}^{q} \overline{\psi}_i(x_1) \, \overline{\psi}_k(x_2) \, [\psi_i(x_1) \, \psi_k(x_2) - \psi_k(x_1) \, \psi_i(x_2)]. \quad (61)$$

Wir setzen

$$\left.\begin{aligned} \varrho_1(x_1, x_2) &= \sum_{i=1}^{q} \overline{\psi}_i(x_1) \, \psi_i(x_2) = \overline{\varrho_1(x_2, x_1)}, \\ \varrho_1(x) &= \varrho_1(x, x). \end{aligned}\right| \quad (62)$$

Dann wird

$$\int \overline{\psi}_1 \psi_1 \, d x_3 \cdots d x_q = (q-2)! \, [\varrho_1(x_1) \, \varrho_1(x_2) - |\varrho_1(x_1, x_2)|^2]. \quad (63)$$

Diese Formel erlaubt es, die Integrale (59) ohne Mühe zu berechnen. Wir haben

$$\int \varrho_1(x) \, d x = q, \quad \int |\varrho_1(x_1, x_2)|^2 \, d x_2 = \varrho_1(x_1) \quad (64)$$

und deshalb

$$\int \overline{\psi}_1 \psi_1 d x_2 \cdots d x_q = (q-1)!\ \varrho_1(x_1), \tag{65}$$

$$A_1 = \int \overline{\psi}_1 \psi_1 d x_1 \cdots d x_q = q! \tag{66}$$

Das Integral B_1 ist gleich

$$B_1 = \int \overline{\psi}_1 L_1 \psi_1 d\tau_1 = \sum_{k=1}^{q} \int \overline{\psi}_1 H_k \psi_1 d\tau_1 + \sum_{i>k=1}^{q} \int \overline{\psi}_1 \frac{1}{r_{ik}} \psi_1 d\tau_1.$$

Wegen der Symmetrie von $\overline{\psi}_1 \psi_1$ in bezug auf alle Koordinaten $x_1, x_2, \ldots, x_q$ sind alle $\frac{1}{2} q(q-1)$-Glieder der Doppelsumme einander gleich. Ebenso überzeugt man sich, daß alle q Glieder der einfachen Summe einander gleich sind. Wir haben also

$$B_1 = q \int \overline{\psi}_1 H_1 \psi_1 d\tau_1 + \tfrac{1}{2} q(q-1) \int \overline{\psi}_1 \frac{1}{r_{12}} \psi_1 d\tau_1.$$

Die Integration nach x_2 bis x_q im ersten und nach x_3 bis x_q im zweiten Integral läßt sich nach dem soeben geschilderten Verfahren ausführen, und man bekommt schließlich

$$B_1 = q!\ E_1, \tag{67}$$

wo

$$E_1 = \sum_{k=1}^{q} H_{kk} + \frac{1}{2} \iint \frac{\varrho_1(x_1)\,\varrho_1(x_2) - |\varrho_1(x_1, x_2)|^2}{r_{12}} d x_1\, d x_2 \tag{68}$$

und

$$H_{ik} = \int \overline{\psi}_i(x)\, H\, \psi_k(x)\, d x \tag{69}$$

gesetzt ist.

Das Integral F_1 ist gleich

$$\left.\begin{aligned} F_1 &= q! \sum_{k=q+1}^{q+p} V^{(1)}(x_k), \\ V^{(1)}(x_k) &= \frac{1}{q!} \sum_{i=1}^{q} \int \overline{\psi}_1 \psi_1 \frac{1}{r_{ik}} d\tau_1. \end{aligned}\right\} \tag{70}$$

Alle Glieder der letzten Summe sind einander gleich, und durch eine Anwendung der Formel (65) bekommt man

$$V^{(1)}(x_k) = \int \frac{\varrho_1(x_1)}{r_{1k}} d x_1 = \sum_{i=1}^{q} G_{ii}(x_k), \tag{71}$$

wo

$$G_{ik}(x) = \int \frac{\overline{\psi}_i(x')\, \psi_k(x')}{r} d x' \tag{72}$$

gesetzt ist.

Aus den gewonnenen Werten von A_1, B_1, F_1 lassen sich ohne Rechnung die Werte von A_2, B_2, F_2 entnehmen. Wir setzen, analog (62), (68), (71),

$$\left.\begin{aligned} \varrho_2(x_1, x_2) &= \sum_{i=1}^{p} \overline{\psi}_i(x_1)\,\psi_i(x_2) = \overline{\varrho_2(x_2, x_1)}, \\ \varrho_2(x) &= \varrho_2(x, x), \end{aligned}\right\} \tag{62*}$$

$$E_2 = \sum_{k=1}^{p} H_{kk} + \frac{1}{2}\int\int \frac{\varrho_2(x_1)\,\varrho_2(x_2) - |\varrho_2(x_1, x_2)|^2}{r_{12}}\,dx_1\,dx_2, \tag{68*}$$

$$V^{(2)}(x_k) = \int \frac{\varrho_2(x_1)}{r_{1k}}\,dx_1 = \sum_{i=1}^{p} G_{ii}(x_k) \tag{71*}$$

und erhalten

$$\left.\begin{aligned} A_2 &= p!,\ B_2 = p!\ E_2, \\ F_2 &= p!\sum_{k=1}^{q} V^{(2)}(x_k). \end{aligned}\right\} \tag{73}$$

Setzt man diese Werte der Integrale (59) in (60) ein, so bekommt man

$$\begin{aligned} \delta J = p!\int \delta\,\overline{\psi}_1 [L_1 - E + E_2 + \sum_{k=1}^{q} V^{(2)}(x_k)]\,\psi_1\,d\tau_1 \\ + q!\int \delta\,\overline{\psi}_2 [L_2 - E + E_1 + \sum_{k=p+1}^{q+p} V^{(1)}(x_k)]\,\psi_2\,d\tau_2. \end{aligned} \tag{74}$$

Die Berechnung der Integrale, die in diesem Ausdruck für δJ vorkommen, geschieht, analog den früheren Rechnungen, mit Hilfe der Entwicklung der Determinanten nach der Formel (53); wir wollen hier nur die Resultate angeben.

Wir setzen

$$E_{12} = \int\int \frac{\varrho_1(x_1)\,\varrho_2(x_2)}{r_{12}}\,dx_1\,dx_2 \tag{75}$$

und definieren für $s = 1, 2$ die Größen

$$\left.\begin{aligned} V_{ki}^{(s)} &= \int \overline{\psi}_k(x) V^{(s)}(x)\,\psi_i(x)\,dx = \int\int \overline{\psi}_k(x_1)\,\psi_i(x_1)\,\frac{\varrho_s(x_2)}{r_{12}}\,dx_1\,dx_2, \\ T_{ki}^{(s)} &= \int\int \overline{\psi}_k(x_2)\,\psi_i(x_1)\,\frac{\varrho_s(x_1, x_2)}{r_{12}}\,dx_1\,dx_2, \\ U_{ki}^{(s)} &= V_{ki}^{(s)} - T_{ki}^{(s)}. \end{aligned}\right\} \tag{76}$$

Die Größen $V_{ki}^{(s)}$, $T_{ki}^{(s)}$, $U_{ki}^{(s)}$ bilden positiv-definite Hermitesche Matrizen. $V_{ki}^{(s)}$ und $T_{ki}^{(s)}$ lassen sich durch die in § 3, Formel (18) eingeführten Matrixelemente $(ik|G|lm)$ wie folgt ausdrücken:

$$\left.\begin{aligned} V_{ki}^{(1)} &= \sum_{l=1}^{q} (kl|G|il), \quad V_{ki}^{(2)} = \sum_{l=1}^{p} (kl|G|il), \\ T_{ki}^{(1)} &= \sum_{l=1}^{p} (kl|G|li), \quad T_{ki}^{(2)} = \sum_{l=1}^{p} (kl|G|li). \end{aligned}\right\} \tag{77}$$

Die Größen E_1, E_2, E_{12} können ihrerseits wie folgt ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= \sum_{k=1}^{q}\left(H_{kk}+\tfrac{1}{2}U_{kk}^{(1)}\right),\\ E_2 &= \sum_{k=1}^{p}\left(H_{kk}+\tfrac{1}{2}U_{kk}^{(2)}\right),\\ E_{12} &= \sum_{k=1}^{q}V_{kk}^{(2)} = \sum_{k=1}^{p}V_{kk}^{(1)}. \end{aligned}\right\} \tag{78}$$

Mit Hilfe dieser Größen können nun die in (74) vorkommenden Integrale berechnet werden. Man bekommt

$$\int \delta\,\overline{\psi}_1\,\psi_1\,d\tau_1 = q!\sum_{i=1}^{q}\int \delta\,\psi_i(x)\,\psi_i(x)\,dx, \tag{79}$$

$$\int\delta\,\psi_1\sum_{k=1}^{q}\left(H_k+V^{(2)}(x_k)\right)\psi_1\,d\tau_1 = q!\sum_{i=1}^{q}\int\delta\,\overline{\psi}_i(x)\,[H+V^{(2)}(x)+\sum_{k=1}^{q}H_{kk}+E_{12}]\,\psi_i(x)dx$$

$$-\,q!\sum_{i=1}^{q}\int\delta\,\overline{\psi}_i(x)\sum_{k=1}^{q}\left(H_{ki}+V_{ki}^{(2)}\right)\psi_k(x)\,dx, \tag{80}$$

$$\sum_{k=1}^{q}\int\delta\,\overline{\psi}_i\frac{1}{r_{ik}}\psi_1\,d\tau_1 = q!\sum_{i=1}^{q}\int\delta\,\overline{\psi}_i(x)\,[V^{(1)}(x)+E_1-\sum_{k=1}^{q}H_{kk}]\,\psi_i(x)\,dx$$

$$-\,q!\sum_{i=1}^{q}\int\delta\,\overline{\psi}_i(x)\sum_{k=1}^{q}\left[G_{ki}(x)+U_{ki}^{(1)}\right]\psi_k(x)\,dx. \tag{81}$$

Diese Ausdrücke, in δJ eingesetzt, ergeben

$$\begin{aligned}\frac{1}{p!\,q!}\,\delta J = &\sum_{i=1}^{q}\int\delta\,\overline{\psi}_i(x)[H+V^{(1)}(x)+V^{(2)}(x)+E_1+E_2+E_{12}-E]\,\psi_i(x)\,dx\\ &-\sum_{i=1}^{q}\int\delta\,\overline{\psi}_i(x)\sum_{k=1}^{q}\left[G_{ki}(x)+H_{ki}+V_{ki}^{(2)}+U_{ki}^{(1)}\right]\psi_k(x)\,dx\\ &+\sum_{i=1}^{p}\int\delta\,\overline{\psi}_i(x)[H+V^{(1)}(x)+V^{(2)}(x)+E_1+E_2+E_{12}-E]\,\psi_i(x)\,dx\\ &-\sum_{i=1}^{p}\int\delta\,\overline{\psi}_i(x)\sum_{k=1}^{p}\left[G_{ki}(x)+H_{ki}+V_{ki}^{(1)}+U_{ki}^{(?)}\right]\psi_k(x)\,dx. \end{aligned}\tag{82}$$

Hier müssen wir die Koeffizienten der unabhängigen Variationen $\delta\,\overline{\psi}_i(x)$ gleich Null setzen, wobei zu beachten ist, daß für $i = 1, 2, \ldots, p$ $\delta\,\overline{\psi}_i(x)$ im Ausdruck für δJ zweimal und für $i = p+1, \ldots, q$ einmal vorkommt.

Man bekommt für $i = 1, 2, \ldots, p$:

$$2[H + V(x) + E_1 + E_2 + E_{12} - E]\psi_i(x) - \sum_{k=1}^{p}[2G_{ki}(x) + 2H_{ki} + U_{ki} + V_{ki}]\psi_k(x)$$
$$- \sum_{k=p+1}^{q}\left[G_{ki}(x) + H_{ki} + U_{ki}^{(1)} + V_{ki}^{(2)}\right]\psi_k(x) = 0 \tag{83}$$

und für $i = p + 1, \ldots, q$:

$$[H + V(x) + E_1 + E_2 + E_{12} - E]\psi_i(x) - \sum_{k=1}^{q}\left[G_{ki}(x) + H_{ki} + U_{ki}^{(1)} + V_{ki}^{(2)}\right]\psi_k(x) = 0, \tag{84}$$

wo zur Abkürzung

$$V(x) = V^{(1)}(x) + V^{(2)}(x), \tag{85}$$

$$\left.\begin{aligned} V_{ki} &= V_{ki}^{(1)} + V_{ki}^{(2)}, \\ U_{ki} &= U_{ki}^{(1)} + U_{ki}^{(2)} \end{aligned}\right\} \tag{86}$$

gesetzt ist.

Multipliziert man (83) mit $\overline{\psi}_l(x)$ $(l = 1, 2, \ldots, p)$ und integriert, so bekommt man, wenn man die Relationen (76), (77) und die Orthogonalität der $\psi_i(x)$ beachtet, für $l \neq i$ eine Identität, für $l = i$ dagegen die Beziehung

$$E = E_1 + E_2 + E_{12}. \tag{87}$$

Dasselbe Resultat bekommt man, wenn man Gleichung (84) mit $\overline{\psi}_l(x)$ $(l = p + 1, \ldots, q)$ multipliziert und integriert.

Multipliziert man dagegen (83) mit einer der Funktionen $\overline{\psi}_{p+1}, \ldots, \overline{\psi}_q$ oder (84) mit $\overline{\psi}_1, \ldots, \overline{\psi}_p$ und integriert, so bekommt man

$$K_{ki} + V_{ki}^{(1)} + U_{ki}^{(2)} = 0 \tag{88}$$

für $k = p + 1, \ldots, q$; $i = 1, \ldots, p$ oder $i = p + 1, \ldots, q$; $k = 1, \ldots, p$. Man bestätigt, daß hier, ebenso wie im Falle der Hartreeschen Gleichungen (29), die Beziehung

$$E = \frac{\int \overline{\psi} L \psi \, d\tau}{\int \overline{\psi} \psi \, d\tau} \tag{89}$$

gilt.

7. Wir wollen nun das gewonnene Gleichungssystem (83) und (84) etwas näher betrachten.

Wir setzen

$$\left.\begin{aligned} \lambda_{ki} &= 2H_{ki} + U_{ki} + V_{ki} \quad (i \text{ oder } k = 1, 2, \ldots, p), \\ \lambda_{ki} &= H_{ki} + U_{ki}^{(1)} + V_{ki}^{(2)} \quad (i \text{ oder } k = p + 1, \ldots, q) \end{aligned}\right\} \tag{90}$$

(für $i = 1, \ldots, p$; $k = p+1, \ldots, q$ fallen wegen (88) die beiden Definitionen von λ_{ki} zusammen); ferner

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_k &= 2 \quad (k = 1, \ldots, p), \\ \varepsilon_k &= 1 \quad (k = p+1, \ldots, q). \end{aligned}\right\} \tag{91}$$

Die Gleichungen (83) und (84) lassen sich dann schreiben:

$$\left.\begin{aligned} 2[H + V(x)]\,\psi_i(x) - \sum_{k=1}^{q} \varepsilon_k G_{ki}(x)\,\psi_k(x) &= \sum_{k=1}^{q} \lambda_{ki}\,\psi_k(x) \,(i = 1, \ldots, p), \\ [H + V(x)]\,\psi_i(x) - \sum_{k=1}^{q} G_{ki}(x)\,\psi_k(x) &= \sum_{k=1}^{q} \lambda_{ki}\,\psi_k(x)\,(i = p+1, \ldots, q). \end{aligned}\right\} \tag{92}$$

Streichen wir hier alle Glieder mit $i \neq k$, so bekommen wir die Gleichungen (29) von Hartree. Die Glieder mit $i \neq k$ repräsentieren den „Austausch", der in der Hartreeschen Methode außer acht gelassen ist. Diese nicht-diagonalen Glieder sind im allgemeinen klein im Vergleich zu den Diagonalgliedern, so daß sie als eine Störung behandelt werden können.

Der für die Hartreesche Theorie charakteristische Umstand, daß von der vollen potentiellen Energie $V(x)$ die Wirkung $G_{ii}(x)$ des Elektrons auf sich selbst abgezogen ist, tritt auch in unseren Gleichungen zutage.

Unsere Gleichungen (92) können, ebenso wie die Hartreeschen Gleichungen (29), aus einem dreidimensionalen Variationsprinzip abgeleitet werden. Das entsprechende Wirkungsintegral ist gleich

$$\begin{aligned} W = &\sum_{i=1}^{q} \int \bar{\psi}_i H\,\psi_i\,dx + \frac{1}{2}\int\int \frac{\varrho_1(x)\,\varrho_1(x') - |\,\varrho_1(x,x')\,|^2}{r}\,dx\,dx' \\ &+ \sum_{i=1}^{q} \int \psi_i H\,\psi_i\,dx + \frac{1}{2}\int\int \frac{\varrho_2(x)\,\varrho_2(x') - |\,\varrho_2(x,x')\,|^2}{r}\,dx\,dx' \\ &+ \int\int \frac{\varrho_1(x)\,\varrho_2(x')}{r}\,dx\,dx' \end{aligned} \tag{93}$$

und die Nebenbedingungen lauten

$$\int \bar{\psi}_i(x)\,\psi_k(x)\,dx = \delta_{ik}. \tag{94}$$

Die Größen λ_{ki} (die eine Hermitesche Matrix bilden) treten als Lagrangesche Faktoren auf. Der Wert des Wirkungsintegrals ist gleich der Energie des Atoms, denn es ist offenbar

$$W = E_1 + E_2 + E_{12} = E. \tag{95}$$

Ebenso wie früher in § 4 können jetzt die Koeffizienten unserer Gleichungen (92) als gegeben und das Gleichungssystem als ein lineares auf-

gefaßt werden. Dieses Gleichungssystem kann dann aus der Variation des Integrals

$$W^* = \int \Big[\sum_{i=1}^{q} \bar{\psi}_i (H + V) \psi_i - \sum_{i,k=1}^{q} G_{ki}\, \bar{\psi}_i\, \psi_k \Big] dx$$
$$+ \int \Big[\sum_{i=1}^{p} \bar{\psi}_i (H + V) \psi_i - \sum_{i,k=1}^{p} G_{ki}\, \bar{\psi}_i\, \psi_k \Big] dx \qquad (96)$$

unter den Nebenbedingungen (94) abgeleitet werden. Der Wert des Integrals ist gleich

$$W^* = 2E - \sum_{i=1}^{p} H_{ii} - \sum_{i=1}^{q} H_{ii} = \sum_{i=1}^{q} \lambda_{ii}. \qquad (97)$$

Unsere Formeln, insbesondere der Ausdruck (93) für die Energie, lassen die folgende Deutung zu. Die N Elektronen im Atom zerfallen in zwei „Elektronenschwärme" mit q bzw. mit p Elektronen, deren jeder dem Pauliprinzip im engeren Sinne genügt. Im Ausdruck (93) für die Energie ist das erste Doppelintegral die Wechselwirkungsenergie der Elektronen des einen Schwarms, das zweite Doppelintegral die des zweiten Schwarms; das letzte Doppelintegral ist die gegenseitige potentielle Energie der Elektronen der beiden Schwärme. Charakteristisch ist der Umstand, daß in den beiden ersten Doppelintegralen der Integrand für $x = x'$ verschwindet. Diese Ausdrücke bieten eine auffallende — und gewiß nicht nur formale — Ähnlichkeit mit denjenigen, die von P. Jordan nach der Methode der nochmaligen Quantisierung abgeleitet† sind.

Die numerische Integration der Gleichungen kann etwa in folgender Weise vollzogen werden. In erster Näherung streiche man alle nicht-diagonalen Glieder; man bekommt dann die Gleichungen von Hartree. Nachdem eine Näherungslösung der Hartreeschen Gleichungen gefunden ist, kann man die nicht-diagonalen Glieder als Störungsglieder in Betracht ziehen, indem man die Koeffizienten G_{ki} und λ_{ki} aus der ersten Näherung berechnet. Durch sukzessive Näherungen kann man dann die Funktionen ψ_i ermitteln. Wenn man sich mit dem Ansatz für die sphärische Symmetrie begnügt, so ist zu erwarten, daß die Rechenarbeit nicht wesentlich mühsamer ist als in den bereits von Hartree durchgeführten Rechnungen; die Resultate dürften dagegen beträchtlich genauer als in der Hartreeschen Methode sein.

---

† Siehe z. B. den zusammenfassenden Bericht von P. Jordan, Phys. ZS. **30**, 700, 1929.

8. Wenn die Funktionen ψ_i bekannt sind, kann man auch die Frequenzen und Intensitäten der Spektrallinien berechnen. Die Energieniveaus können nach der Formel (93) berechnet werden. Zur Berechnung der Intensitäten hat man das Integral

$$(E|f|E') = \frac{1}{p!\,q!}\int \overline{\Psi}\sum_{k=1}^{N} f(x_k)\,\Psi'\,d\tau \tag{98}$$

auszuwerten, wo

$$f(x) = x,\ y,\ z$$

zu setzen ist.

Die Eigenfunktionen $\psi_i(x)$, die zum Energieniveau E gehören, bezeichnen wir ausführlicher mit

$$\psi_i(x, E).$$

Setzt man zur Abkürzung

$$\left.\begin{aligned} a_{ik} &= \int \overline{\psi}_i(x, E)\,\psi_k(x, E')\,dx, \\ f_{ik} &= \int \overline{\psi}_i(x, E)\,f(x)\,\psi_k(x, E')\,dx, \end{aligned}\right\} \tag{99}$$

so ergibt die Rechnung für das Matrixelement $(E|f|E')$ den Ausdruck

$$\begin{aligned}(E|f|E') = &\begin{vmatrix} a_{11}\cdots a_{1p} \\ a_{21}\cdots a_{2p} \\ \cdots\cdots\cdots \\ a_{p1}\cdots a_{pp} \end{vmatrix} \cdot \sum_{k=1}^{q} \begin{vmatrix} a_{11}\cdots a_{1q} \\ \cdots\cdots\cdots \\ f_{k1}\cdots f_{kq} \\ \cdots\cdots\cdots \\ a_{q1}\cdots a_{qq} \end{vmatrix} \\ + &\begin{vmatrix} a_{11}\cdots a_{1q} \\ a_{21}\cdots a_{2q} \\ \cdots\cdots\cdots \\ a_{q1}\cdots a_{qq} \end{vmatrix} \cdot \sum_{k=1}^{p} \begin{vmatrix} a_{11}\cdots a_{1p} \\ \cdots\cdots\cdots \\ f_{k1}\cdots f_{kp} \\ \cdots\cdots\cdots \\ a_{p1}\cdots a_{pp} \end{vmatrix} .\end{aligned} \tag{100}$$

Die Elemente $f_{k1}, f_{k2}, \ldots$ bilden die k-te Zeile der Determinanten.

Wir wollen zeigen, daß dieser Ausdruck für $(E|f|E')$ im Falle eines Valenzelektrons mit dem gewöhnlichen Ausdruck näherungsweise übereinstimmt. In diesem Falle ist $q = p + 1$ zu setzen. Die Funktionen $\psi_i(x, E)$ $(i = 1, \ldots, p)$ unterscheiden sich dann nur wenig von $\psi_i(x, E')$, da der Übergang des äußeren Elektrons auf eine andere Bahn die inneren Elektronen verhältnismäßig wenig beeinflußt. Daraus folgt, daß die a_{ik} für $i, k = 1, \ldots, p$ näherungsweise gleich δ_{ik} sind. Die Funktion $\psi_q(x, E)$ ist dagegen nicht nur mit $\psi_i(x, E')$ $(i = 1, \ldots, p)$, sondern auch mit $\psi_q(x, E')$ nahezu orthogonal, denn betrachtet man das Feld der inneren Elektronen als fest, so sind $\psi_q(x, E)$ und $\psi_q(x, E')$ die zu verschiedenen Eigenwerten gehörigen Eigenfunktionen des Valenzelektrons. Folglich

sind a_{qq} und $a_{1q}, \ldots, a_{q-1,q}$, sowie $a_{q1}, \ldots, a_{q,q-1}$ als klein anzusehen. Das einzige Glied im Ausdruck für $(E|f|E')$, das nicht kleine Größen als Faktoren enthält, ist nun

$$f_{qq} = \int \overline{\psi}_q(x, E) f(x) \psi_q(x, E') \, dx, \tag{101}$$

d. h. der gewöhnliche Ausdruck für das Matrixelement.

Es dürften aber Fälle vorkommen, wo die durch die Formel (94) gegegebenen Korrektionen nicht zu vernachlässigen sind. Diese Korrektionen können als durch eine Umgruppierung der inneren Elektronen verursacht gedeutet werden.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität.

Notiz über den Bau des Pb IV-Spektrums.

Von **A. S. Rao** und **A. L. Narayan** in Kodaikanal.

(Eingegangen am 5. Januar 1930.)

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Spektren des einfach ionisierten Thalliums und doppelt ionisierten Bleies versuchten wir, weitere Regelmäßigkeiten in den Spektren von Tl III und Pb IV zu finden. Der Termaufbau dieser Spektren ist von Carroll* studiert worden, der die ersten Glieder der *S*-, *P*- und *D*-Folgen identifizierte. In Analogie zum Spektrum des Au II war angenommen worden, daß in diesen beiden Fällen die Hauptglieder der Nebenserien im Sichtbaren und Quarzgebiet liegen müssen und daher leicht der Untersuchung unter verschiedenen Anregungsbedingungen zugänglich sein sollten. Bisher sind in diesen Spektren nur die Hauptdubletts erkannt worden. Um Material zu schaffen, das bei der Identifikation der Spektren dieser Elemente in höheren Ionisationsstufen nützlich zu sein versprach, wurde die Untersuchung der Funkenspektren der reinen Metalle in Luft, in Wasserstoff und im Vakuum unter verschiedenen Anregungsbedingungen unternommen. Während diese Untersuchung im Gange war, erschien die Arbeit von McLennan, McLay und Crawford** „Über das Funkenspektrum von Tl III". Wegen der allgemeinen Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit denen der genannten Autoren bringt diese Notiz nur die Regelmäßigkeiten im Pb IV-Spektrum. Das in diesen beiden Spektren identifizierte Termschema baut sich auf dem $^1S\,(5\,d')^0$-Zustand des nächst höheren Ions auf. Eine genaue Betrachtung unserer Spektrogramme von Tl unter verschiedenen Anregungsgraden zeigte, daß viele Linien, von denen einige intensiv sind und deutlich dem doppelt ionisierten Zustande des Metalls angehören, unzugeordnet bleiben. Wir versuchen daher jetzt, die Quartettterme im Spektrum des Tl III, die auf dem ^3D-Zustand des Tl IV aufgebaut sind, einzuordnen.

Es fand sich im Anfang bei Anblick der Platten, daß als mögliche Linien für $7\,s^2S_1 - 7\,p^2P_2$ 32730, 31034 und 34900 in Betracht kamen. Die schließlich gewählte Linie 31034 erscheint wegen der Lage der entsprechenden Zahlen in Si IV, Ge IV und Sn IV als die richtige. Tabelle 1 gibt die im Pb IV-Spektrum identifizierten regulären Dubletterme. Die

* Phil. Trans. (A) **225**, 357, 1926.

** Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 50, 1929.

Tabelle 1.

	λ	ν	$\Delta\nu$	Zuordnung
1	1313,2	76 150 (9)	21 060	$6s\ ^3S_1 - 6p\ ^3P_1$
	1028,7	97 210 (10)		$6s\ ^3S_1 - 6p\ ^3P_2$
2	1145,0	87 336 (3)	2 254	$6p\ ^3P_2 - 6d\ ^3D_2$
	1116,2	89 590 (4)	21 065	$6p\ ^3P_2 - 6d\ ^3D_3$
	1922,5	108 401 (4)		$6p\ ^3P_1 - 6d\ ^3D_2$
3	1123,45	89 012 (3) (3)	21 055	$6p\ ^3P_2 - 7s\ ^3S_1$
	908,54	110 067 (0) (5)		$6p\ ^3P_1 - 7s\ ^3S_1$
4	1796,6	55 661 (4d)	2 260	$6d\ ^3D_3 - 5f\ ^3F_4$
	1726,5	57 921 (3)		$6d\ ^3D_2 - 5f\ ^3F_4$
5	4182,40	23 903 (6s)	7 131	$7s\ ^3S_1 - 7p\ ^3P_1$
	3221,30	31 034 (8)		$7s\ ^3S_1 - 7p\ ^3P_2$
6	3909,17	25 574 (5d)	7 130	$6d\ ^3D_2 - 7p\ ^3P_1$
	3279,91	30 480 (6)	2 224	$6d\ ^3D_3 - 7p\ ^3P_2$
	3056,82	32 704 (0)		$6d\ ^3D_2 - 7p\ ^3P_2$
7	4281,25	23 351 (0)	7 134	$7p\ ^3P_2 - 7d\ ^3D_2$
	4094,68	24 415 (3d)	1 064	$7p\ ^3P_2 - 7d\ ^3D_3$
	3279,33	30 485 (6)		$7p\ ^3P_1 - 7d\ ^3D_2$
8	3962,45	25 230 (6)	7 132	$7p\ ^3P_2 - 8s\ ^3S_1$
	3089,16	32 362 (6)		$7p\ ^3P_1 - 8s\ ^3S_1$
9	3397,87	29 422 (1)	1 063	$7d\ ^3D_3 - 6f\ ^3F_4$
	3279,33	30 485 (4)		$7d\ ^3D_2 - 6f\ ^3F_4$

Intensitäten der Linien im Quarzgebiet sind nach unseren Platten angegeben.

Wenn wir mit der Identifikation der auf dem ^3D-Zustand des höheren Ions aufgebauten Quartetterme Erfolg haben, werden diese Ergebnisse in einer späteren Mitteilung ausführlich veröffentlicht werden.

Kodaikanal Observatory, November 1929.

Zur Theorie der Absorptionslinien in Sternatmosphären.

Von **V. Ambarzumian** in Pulkowo.

(Eingegangen am 27. Januar 1930.)

Es wird eine Abhängigkeit zwischen der Intensität innerhalb einer Spektrallinie und anderen physikalischen Größen in der Sternatmosphäre abgeleitet.

Wenn wir ein Atom betrachten, welches sich nur in zwei stationären Zuständen befinden kann, einem normalen und einem angeregten, so erhalten wir für die „Ergiebigkeit" $B_\nu(\tau)$ der Strahlung mit der Frequenz ν in Sternatmosphären folgende Integralgleichung*:

$$\frac{\eta(\tau)}{1+\eta(\tau)} P_\nu = B_\nu(\tau) - \frac{1}{2(1+\eta(\tau))} \int_0^\infty Ei|\tau - t| B_\nu(t)\, dt, \qquad (1)$$

wo

$$\eta(\tau) = \frac{b_{1\to 2}}{B_{1\to 2}} \frac{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)}{\sigma} = \frac{b_{1\to 2}}{B_{1\to 2} P_\nu} \qquad (2)$$

ist. Hier ist $B_{1\to 2}$ der Einsteinsche atomare Absorptionskoeffizient $b_{1\to 2}$ die Wahrscheinlichkeit des unelastischen Stoßes, welcher das normale Atom in den angeregten Zustand überführt, P_ν die Plancksche Funktion und

$$\sigma = \frac{2h\nu^3}{c^2}. \qquad (3)$$

Für die Intensität J der im Zentrum der Sternscheibe ausgesandten Strahlung haben wir die Formel

$$J = \int_0^\infty e^{-\tau} B_\nu(\tau)\, d\tau,$$

was für die kontinuierliche Strahlung in

$$J_0 = \int_0^\infty e^{-\tau} P_\nu(\tau)\, d\tau$$

übergeht. Daraus folgt, daß, wenn wir $P_\nu(\tau) = \text{const}$ annehmen,

$$r = \frac{J}{J_0} = \int_0^\infty e^{-\tau} \frac{B_\nu(\tau)}{P_\nu}\, d\tau \qquad (4)$$

wird. Nach (1) ist $\frac{B_\nu(\tau)}{P_\nu}$ die Lösung der Integralgleichung:

$$\frac{\eta(\tau)}{1+\eta(\tau)} = \varphi_\nu(\tau) - \frac{1}{2(1+\eta(\tau))} \int_0^\infty Ei|\tau - t| \varphi_\nu(t)\, dt. \qquad (5)$$

* V. Ambarzumian, C. R. Leningrad (A) 1929, S. 479; ZS. f. Phys. **60**, 255, 1930.

Es sei $N(x)$ die Anzahl der Atome des gegebenen Elements, welche über einer Schicht von der Tiefe x liegen, so ist

$$\tau = q_\nu N, \tag{6}$$

wo q_ν der Absorptionskoeffizient pro Atom für eine gegebene Frequenz ν ist. Andererseits können wir schreiben

$$b_{1\to 2} = \varepsilon_{1\to 2} P_e, \tag{7}$$

wo P_e den Partialdruck der freien Elektronen bezeichnet und der Koeffizient $\varepsilon_{1\to 2}$ nur von der Art des Überganges und der Temperatur abhängt. Wir wollen jetzt die Annahme einführen, daß für die umkehrende Schicht das Gesetz gilt

$$N = \varepsilon g P_e^n, \tag{8}$$

wo ε die relative Häufigkeit des gegebenen Elements ist und g eine für die Atmosphäre konstante Größe bedeutet, welche aus Dimensionsgründen eingeführt ist (weil ε eine dimensionslose Größe ist).

Nach (2), (7) und (8) ist

$$\eta = \frac{\varepsilon_{1\to 2}}{B_{1\to 2} P_\nu} \left(\frac{N}{\varepsilon g}\right)^{1/n}$$

oder nach (6)

$$\eta = \frac{\varepsilon_{1\to 2}}{B_{1\to 2} P_\nu} \left(\frac{\tau}{q_\nu \varepsilon g}\right)^{1/n}.$$

Also hängt die Funktion $\eta(\tau)$ (natürlich außer τ) nur von dem Parameter

$$k_\nu = \frac{\varepsilon_{1\to 2}}{B_{1\to 2} P_\nu} \left(\frac{1}{q_\nu \varepsilon g}\right)^{1/n} \quad \text{oder} \quad k_\nu^n = \left(\frac{\varepsilon_{1\to 2}}{B_{1\to 2} P_\nu}\right)^n \frac{1}{q_\nu \varepsilon g}$$

ab.

Da $r = \frac{J}{J_0}$ durch $\varphi_\nu(\tau)$ vollständig bestimmt ist, können wir behaupten, daß auch r eine Funktion nur von k darstellt. Folglich ist der Intensitätsverlauf innerhalb einer Spektrallinie durch den Verlauf von k definiert. Indessen ist es für die Ausrechnung von r für gegebene k nötig, die Integralgleichung

$$\frac{k_\nu \tau^{1/n}}{1 + k_\nu \tau^{1/n}} = \varphi_\nu(\tau) - \frac{1}{2(1 + k_\nu \tau^{1/n})} \int_0^\infty Ei\,|\tau - t|\, \varphi_\nu(t)\, dt$$

zu lösen, was große Schwierigkeiten mit sich bringt.

Pulkowo, Sternwarte.

Über das Verhalten von Einkristallen in den Sprödigkeitsbereichen von α-Eisen und α-Messing.

Von **F. Sauerwald, B. Schmidt** und **H. Dienenthal** in Breslau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Februar 1930.)

Die Sprödigkeit des α-Eisens bei der Temperatur der flüssigen Luft wird als Folge des Spaltens der Kristalle nach dem Würfel ermittelt. — Die α-Messing-Einkristalle sind im Sprödigkeitsbereich von 600° an nicht spröde, sie gleiten auf der Oktaederfläche. Die Sprödigkeit des Kristallhaufwerkes von Messing dürfte eine spezifische Wirkung der Korngrenzen sein, ebenso der hier auftretende Korngrenzenbruch.

In früheren Arbeiten* hatten wir uns mit den Sprödigkeitsbereichen von Metallen und Legierungen beschäftigt und insbesondere die Frage untersucht, wie weit dieselben durch Korngrenzenbruch bedingt seien. Hierzu werden im folgenden einige weitere Ergebnisse mitgeteilt:

Eisen. Wir hatten festgestellt**, daß bei sehr tiefen Temperaturen (bis — 170°) Eisen-Einkristalle praktisch ohne Formänderung zu Bruch gehen. Es wurde nunmehr untersucht, ob die Bruchflächen, welche dabei auftreten, kristallographisch orientiert*** sind.

Zu diesem Zweck wurde die Orientierung der früher** zerrissenen Einkristalle im Zerreißstab röntgenographisch festgestellt**** und die Lage der Bruchflächen mit einem Goniometer bestimmt. Von den Spaltflächen wurde eine an einem früheren Zerreißstab untersucht, 12 waren durch Biegen von Hand erzeugt worden. Die Resultate sind in Fig. 1 eingezeichnet. Es ergibt sich, daß die Würfelfläche als Spaltfläche funktioniert. Die Genauigkeit ist recht zufriedenstellend, wenn man bedenkt, daß ins-

* F. Sauerwald und H. Wieland, ZS. f. Metallkde. **17**, 358, 392, 1925; ferner Sauerwald, Pohle und Elsner.

** F. Sauerwald und K. A. Pohle, ZS. f. Phys. **56**, 576, 1929.

*** Das zu Orientierungsbestimmungen angewandte Verfahren ist von B. Schmidt, ZS. f. Phys. **58**, 577, 1929 eingehend beschrieben worden. Bei dieser Gelegenheit möchten wir nach freundlicher Information von Herrn v. Göler mitteilen, daß Orientierungsbestimmungen mit Hilfe der Symmetrieelemente der stereographischen Projektion schon vor B. Schmidt von v. Göler und G. Sachs, Naturwissensch. **16**, 412, 1928, und von Leonhard, Neues Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. (A) **58**, 153, 1928, ausgeführt worden sind. Da die diesbezüglichen Mitteilungen in anders betitelten Abhandlungen enthalten sind, sind sie früher leider nicht zu unserer Kenntnis gelangt und das entsprechende Verfahren ist von B. Schmidt nochmals selbständig entwickelt worden.

**** Eine Bevorzugung von Wachstumsrichtungen der Kristalle im Stab wurde als nicht vorhanden festgestellt.

besondere die Proben der Biegeversuche, wenn die Temperaturen etwas höher lagen, eine kleine Durchbiegung erfahren haben.

Diese Feststellung der Würfelflächen als der Spaltfläche des Eisens bei tiefen Temperaturen entspricht den bisherigen Feststellungen über die Spaltfläche von legiertem Eisen bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. bei meteorischen Eisen-Nickellegierungen ist ebenfalls die Würfelfläche als Spaltfläche ermittelt worden*.

Die Frage der Kaltsprödigkeit des Eisens bei tiefen Temperaturen ist damit weitgehend als Folge des Versagens der Plastizität und des Auftretens kristallographisch orientierter Spaltflächen im Kristall erkannt.

Messing. Beim α-Messing war früher von uns** ein ausgeprägter Korngrenzenbruch festgestellt worden, und zwar bei statischer Belastung im Bereich von 500° an bis etwa 800°, bei dynamischer Belastung von 300° an bis etwa 700°.

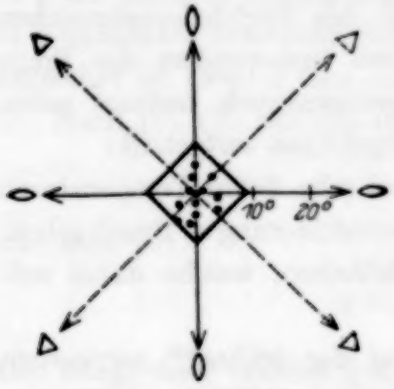


Fig. 1.

Grundsätzlich kann ein Korngrenzenbruch und ein gleichzeitiges sprödes Verhalten auf verschiedene Weise zustande kommen. Erstens ist es möglich, daß der Zusammenhang an den Korngrenzen so mangelhaft ist, daß hier ohne weiteres eine Trennung eintritt, ehe ein Fließen der einzelnen an sich plastischen Kristalle eingeleitet wird, das seinerseits zur Querschnittsverminderung und zur Abscheerung führen könnte. Dabei kann der mangelhafte Zusammenhang an den Korngrenzen eine Eigentümlichkeit des betreffenden Metalls (z. B. Mikrolunker) darstellen, oder Beimengungen (z. B. Blei) können in diesem Sinne wirken. Zweitens kann aus noch näher zu untersuchenden Gründen der Fließvorgang in den einzelnen Kristallen versagen, so daß die Fließgrenze des Materials sehr hoch liegt. Dann gibt schließlich das Material an den Korngrenzen wegen des Ausbleibens der Fließvorgänge bei Erreichung der technischen Kohäsion, die dann z. B. wegen Anhäufung von Fehlstellen hier im allgemeinen niedriger liegen wird als im Kristallinnern, nach. Diese beiden extremen Möglichkeiten können naturgemäß auch kombiniert vorliegen. Dann ist noch an folgende Umstände zu denken. Durch die Versteifung an den Korngrenzen kann die Fließgrenze der Einkristalle gehoben werden, wodurch das Entstehen eines

* Zuletzt J. Leonhard, l. c.
** F. Sauerwald und G. Elsner, ZS. f. Phys. **44**, 36, 1927.

Korngrenzenbruches erleichtert wird. Im anderen Sinne wirkt das Fehlen einer Verfestigung durch die Gleitung der Einkristalle, wenn diese ausbleibt. Der Korngrenzeneinfluß hinsichtlich der Plastizierung und Verfestigung ist in sehr verschiedenem Maße möglich.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß es zunächst nötig war, die Plastizität der α-Messingkristalle im Sprödigkeitsbereich zu untersuchen. Einkristalle wurden nach den von Bridgman*, Elam**, Seng***, Sachs und Shoji**** ausgebildeten Verfahren erzeugt. Das Messing wurde aus Kahlbaumschem Kupfer und Zink reinster Qualität zusammengeschmolzen, um Beimengungen auszuschließen. Als Zusammensetzung wurde eine solche von 70% Cu gewählt, die nur um die geringen Verdampfungsverluste schwankte. Die Herstellung der Einkristalle erfolgte in einer Argonatmosphäre, nachdem die Legierungen im Kohletiegel erschmolzen worden waren und geringe Mengen von Zinkoxyd durch Abschmirgeln entfernt worden waren. Die erhaltenen Einkristalle wurden bei 616 und 715° im Luftbade eines elektrischen Ofens zerrissen. Die Zerreißstäbe mit kleinen Köpfen hatten einen Durchmesser von gewöhnlich 4 mm und eine Länge von 4 bis 5 cm. Das Thermoelement war mit seiner Lötstelle an die Mitte der Stäbchen fest angebunden. Die Kristalle erwiesen sich als einwandfrei plastisch und zeigten eine schneidenförmige Kontraktion von annähernd 100%. Der Stab, der bei 715° zerrissen wurde, zeigte außerdem spontane Kristallisation.

Um zu erfahren, ob das α-Messing in dem untersuchten Bereich in Gestalt von Einzelkristallen mit großer Wahrscheinlichkeit auch in allen möglichen Orientierungen† plastisch sein würde, mußte noch die Art der Gleitflächen bestimmt werden. Es wurde bei einem weiteren Einkristall der Fließvorgang nur bis zur Erzeugung der ersten bei einer Dehnung von etwa 1% auftretenden Gleitflächen bei 616° eingeleitet. Da vorher die Orientierung des Einkristalls im Zerreißkörper bestimmt worden war, konnte mit einem Goniometer nach Herstellung einer ebenen Fläche in der Spur der Gleitflächen die Orientierung der Gleitfläche festgestellt werden. Es zeigte sich mit einer Abweichung von 1°, die im Sinne der Deformation lag, daß die ausgebildete Gleitfläche eine Oktaederfläche ist, also hinsicht-

* P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **60**, 307, 1925.
** C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 148, 1927.
*** Seng, Mitt. a. d. Mat. Prüf.-Amt Berlin Dahlem, Nr. 5, S. 105, 1927.
**** G. Sachs und H. Shoji, ZS. f. Phys. **45**, 776, 1927.

† Die erhaltenen Einkristalle schienen meist angenähert nach (100) gewachsen zu sein. Der hier genauer untersuchte Kristall wies einen Winkel von 9° zwischen Stabläng sachse und (100) auf.

lich der Gleitflächen keine Änderung des Gleitmechanismus gegenüber der Raumtemperatur besteht. Da beim Vorliegen der Oktaederebene als Gleitfläche bei allen Orientierungen eines Einkristalls immer günstige Winkel der Gleitflächen für die Abgleitung vorliegen, so ist allgemein bei α-Messingkristallen in dem untersuchten Temperaturbereich mit einem Versagen der Plastizität nicht zu rechnen.

Um nun den Korngrenzeneinfluß näher zu studieren, untersuchten wir Körper mit einer verschiedenen Anzahl von Korngrenzen in der Raumeinheit. Wir stellten zunächst eine Anzahl von Zwei- oder Dreikristallsystemen her. Es gelang uns, mittels des oben bezeichneten Verfahrens nicht, Zweikristallsysteme mit quer durch den Zerreißstab laufenden Korngrenzen zu erzielen, sondern dieselben verliefen meist parallel oder unter einem kleinen Winkel zur Längsachse des Stabes. Solche Körper zeigten bei 604, 606, 636, 650° noch eine sehr erhebliche Plastizität. Die Stellen der Korngrenzen wiesen in bekannter Weise eine verringerte Plastizität auf.

In einem Falle gelang es, in einem Stabe anschließend an einen Einkristall ein Einkristallhaufwerk zu erzielen. Hier trat bei 685° nach geringem Fließen des Einkristalls ein spröder Bruch des polykristallinen Bereiches auf. Weiterhin wurde in einem Einkristall durch teilweise Bearbeitung und Rekristallisation die eine Hälfte in den polykristallinen Zustand übergeführt. Hier trat einmal einwandfrei (bei 635°) das Zubruchgehen des Stabes mit 100%iger Einschnürung im Einkristall ein, das zweite Mal brach der Stab im Einkristall (bei 627°) ohne erhebliche Formänderung dicht am Stabkopf. Das Gefüge erwies sich jedoch hier als porös, so daß dieser Versuch nicht gewertet werden kann. Wenn sehr verschiedene Korngrößen in einem Körper vorliegen, scheint es also stark von der Orientierung der Einkristalle und dem Zustand der Kristalle (gegossen oder rekristallisiert), ferner vom Fließvorgang und der Verfestigung abzuhängen, wo eine Materialtrennung eintritt.

Die erhaltenen Festigkeitszahlen möchten wir nicht in die Diskussion einführen, da die Zerreißversuche nur in einer gewöhnlichen Drahtzerreißmaschine vorgenommen wurden, welche keine genügende Genauigkeit für die Erfassung der feinen Unterschiede zu erreichen gestattet. Auch die Zusammensetzung der einzelnen Einkristalle müßte in jedem Falle zwecks Vergleichs genauer bestimmt werden. Diese Ermittlungen bleiben einer weiteren Behandlung vorbehalten. Immerhin läßt sich folgendes Grundsätzliches zusammenfassend über die Sprödigkeit des α-Messings sagen:

Der α-Messing-Einkristall zeigt (ganz im Gegensatz zum α-Eisen bei tiefen Temperaturen) kein besonders beschränktes Formänderungsvermögen,

und auch das Vorliegen der Oktaederebenen als Gleitflächen läßt nicht bei besonderen Orientierungen ein Versagen des Gleitmechanismus erwarten. Die bei normalem Messing festzustellenden Sprödigkeiten sind durchaus eine Eigentümlichkeit des polykristallinen Materials. Dabei ist der Einfluß der Beimengungen, wie wir schon früher gezeigt haben, sicher nicht allein maßgebend. Bei einigen ergänzenden Versuchen bei 586 bis 679°, die wir neuerdings mit unserem aus ganz reinem Material erschmolzenen Messing im rein polykristallinen Zustand anstellten, ergab sich ebenfalls ein völliges Versagen des Formänderungsvermögens. Mit zunehmender Zahl der Korngrenzen dürfte bei Messing das Verformungsvermögen der einzelnen Kristalle in besonders hohem Maße beeinträchtigt werden. Um die tiefer liegenden Gründe für das Auftreten zwischenkristallinen Bruches beim Messing zu erkennen, bedarf es noch weiterer Untersuchung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir vielmals für die Unterstützung dieser Untersuchung.

Breslau, Lehrstuhl für Metallkunde an der Technischen Hochschule.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG, Berlin-Reinickendorf.)

Über eine unsymmetrische Winkelverteilung zweifach reflektierter Elektronen.

Von **E. Rupp** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1930.)

In Analogie zur Polarisation des Lichtes werden Elektronen von 10, 40 und 80 kV an zwei Spiegeln reflektiert bei streifendem Einfallswinkel. Die reflektierte Elektronenmenge wird gemessen als Funktion des Azimutwinkels φ der beiden Spiegel zueinander. An Gold wird dabei eine unsymmetrische Winkelverteilung der reflektierten Elektronen gefunden bei 40 und 80 kV, die durch eine Funktion $1 + \delta^2 \cos \varphi$ beschrieben werden kann. Bei 10 kV fehlt die Unsymmetrie, ebenso an Beryllium bei allen Geschwindigkeiten. — Die Unsymmetrie wird mit einer „Polarisation" der Elektronen in Verbindung gebracht.

Die bisherigen Versuche, eine „Polarisation" der Elektronenwellen in Analogie zum Licht durch zweimalige Reflexion an Spiegeln nachzuweisen, haben alle zu einem negativen Ergebnis geführt*. Trotzdem schien es mir aus zwei Gründen wichtig, diese Versuche nochmals aufzunehmen.

Einmal war in den bisherigen Versuchsanordnungen der Einfallswinkel des Elektronenstrahles zum Spiegel meist 45° und im Reflexionswinkel von 45° wurde gemessen. Nun ist aber in diesem Falle der Reflexionswinkel in keiner Weise vor den übrigen Winkeln bevorzugt, da die Elektronen nur zu einem ganz geringen Bruchteil regulär reflektiert werden. Reguläre Reflexion, also maximale Intensität im Reflexionswinkel, findet man für Elektronen nur dann**, wenn der Winkel zwischen Strahl und Spiegel sehr klein wird. Die Polarisationsversuche sollten daher mit streifend einfallenden Elektronen nochmals wiederholt werden.

Zum anderen liegt jetzt auch ein theoretischer Anhalt für eine zu erwartende Polarisation der Elektronen in den Untersuchungen von Mott*** vor. Ausgehend von den Diracschen Gleichungen des Spinelektrons leitet Mott eine asymmetrische Streuung R der Elektronen bei zweimaliger Reflexion ab, die vom Azimutwinkel φ durch die Beziehung

$$R = A\,(1 - \delta^2 \cos \varphi)$$

---

* Siehe E. Rupp, ZS. f. Phys. **53**, 548, 1929.

** E. Rupp, Phys. ZS. **30**, 935, 1929.

*** N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London **124**, 425, 1929. Ich danke Herrn Prof. W. Pauli, Zürich, für die Diskussion der Mottschen Untersuchung.

abhängig ist. A und δ^2 sind Konstanten. Die Größe δ^2 ist Funktion der Strahlgeschwindigkeit v und der Ordnungszahl N der reflektierenden Atome, gemäß der Gleichung

$$\delta^2 = 11{,}2\,\frac{(1-\beta)^2\beta^2}{2-\beta^2}\left(\frac{N}{136}\right)^2. \qquad \left(\beta = \frac{v}{c}\right)$$

Eine Polarisation der Elektronen wäre also nach Mott für schnelle Elektronen zu erwarten. In den bisherigen Versuchen wurden aber Elektronen über 10 kV nicht verwendet. Nur in einem Falle hat kürzlich Chase* Versuche mit β-Strahlen mitgeteilt. Der Einfallswinkel war hierbei 45°. Eine Blendenvorrichtung zur Festlegung einer definierten Strahlrichtung fehlt jedoch aus Intensitätsgründen. Auch diese Versuche sind negativ verlaufen, wenn man nicht die geringe Unsymmetrie der reflektierten Elektronenmenge zwischen $\varphi = 0°$ $(J = 100)$ und $\varphi = 180°$ $(J = 97)$ als reell ansehen will. Chase selber hält sie für durch die Versuchsanordnung bedingt.

Die hier mitzuteilenden Versuche verwenden schnelle Elektronen von 10 bis 80 kV bei streifendem Einfall des Elektronenstrahls zu den Spiegeln. Mit dieser Versuchsanordnung konnte an Gold für 38 und 80 kV eine unsymmetrische Verteilung der zweifach reflektierten Elektronen gefunden werden, die zwischen 0 und 180° am größten ist, während die Werte für 90 und 270° symmetrisch zueinander liegen. Bei 100 Volt und bei 10 kV fehlt die Unsymmetrie, ebenso fehlt sie an Beryllium bei allen untersuchten Geschwindigkeiten. Die Ergebnisse liegen also qualitativ im Sinne der Mottschen Theorie.

§ 1. Versuchsanordnung.

Das Schema der Versuchsanordnung ist in Fig. 1 gegeben, die Versuchsröhre zeigt Fig. 2. Eine ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung folgt in § 3. Hier soll nur das Grundsätzliche erörtert werden.

Die vom Glühdraht G ausgehenden Elektronen laufen durch die drei Blenden in B (0,3 mm Durchmesser) und treffen zunächst auf den Spiegel S_1,

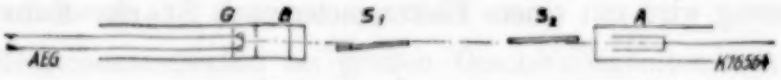


Fig. 1. Versuchsschema.

der unter etwa 20 Minuten zum Strahl aufgestellt ist. Der Spiegel S_2 steht ebenfalls unter dem gleichen kleinen Winkel zum Strahl. Die reflektierten

* C. T. Chase, Phys. Rev. **34**, 1069, 1929.

Elektronen werden elektrometrisch gemessen im Auffänger A. A befindet sich in einer Hülse mit Netz. Der Spiegel S_2 und der Auffänger A können um die Strahlachse gedreht werden. Dazu dient der mittlere Schliff in Fig. 2. Der Drehwinkel φ sei mit 0^0 bezeichnet, wenn die Spiegel in der Lage der Fig. 1 zueinander stehen.

Als Spiegel dient zunächst eine Goldschicht, die auf Wolframblech aufgedampft wurde. Diese Goldschicht hat Faserstruktur mit Orientierung der Oktaederflächen parallel zur Unterlage.

Im zweiten Abschnitt der Versuche wird die Goldschicht durch eine Berylliumschicht ersetzt; das Beryllium schlägt sich beim Aufdampfen ebenfalls orientiert nieder.

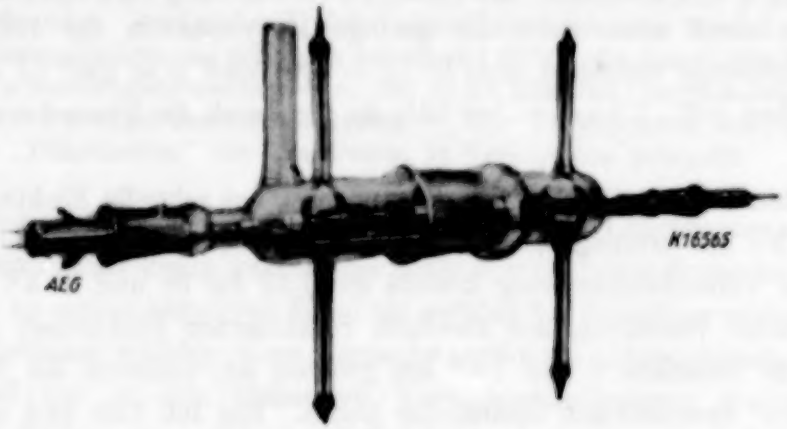


Fig. 2. Versuchsröhre.

Schließlich wird auf das Beryllium wieder Gold aufgedampft. Die Metallteile der Röhre sind nicht besonders entgast, da die Verwendung von Fettschliffen eine gute Entgasung doch nicht hätte erreichen lassen.

Die reflektierte Elektronenmenge wird einesteils für verschiedene Spannungen gemessen als Funktion des Drehwinkels φ oder bei festgehaltenem Winkel φ als Funktion der Spannung V. Der Strom Glühdraht-Blende ist von der Größenordnung 10^{-4} A, der reflektierte Elektronenstrom 10^{-10} A.

Als Spannungsquelle dient eine Hochspannungsgleichstromanlage. Die Spannung wird mit einem Elektrometer nach Starke-Schröter gemessen.

§ 2. Versuchsergebnisse.

Die ausgeführten Versuche sollen zur besseren Prüfung und Beurteilung der Ergebnisse in zehn einzelnen Schritten beschrieben werden.

1. Elektronenreflexion an Gold bei 100 Volt in Abhängigkeit vom Azimutwinkel φ. Fig. 3.

2. Elektronenreflexion an Gold bei 10, 38 und 80 kV in Abhängigkeit von φ. Fig. 3 und Tabelle 1.

3. Elektronenreflexion an Gold für $\varphi = 0^0$ in Abhängigkeit von der Spannung V (10 bis 80 kV). Fig. 4a.

4. Elektronenreflexion an Gold für $\varphi = 180^0$ in Abhängigkeit von der Spannung V (10 bis 80 kV). Fig. 4a.

5. Auf Gold wird Beryllium aufgedampft, ohne daß an der Apparatur eine Änderung vorgenommen wird.

6. Elektronenreflexion an Be für $\varphi = 180^0$ in Abhängigkeit von der Spannung V (10 bis 75 kV). Fig. 4b.

7. Elektronenreflexion an Be für $\varphi = 0^0$ in Abhängigkeit von V (10 bis 75 kV). Fig. 4b.

8. Elektronenreflexion an Be bei 40 und 75 kV in Abhängigkeit von φ. Fig. 3 und Tabelle 2.

9. Auf Be wird Au aufgedampft ohne Änderung der Apparatur.

10. Elektronenreflexion an dem aufgedampften Au bei 80 kV in Abhängigkeit vom Winkel φ. Tabelle 3.

I. Versuche an Gold.

1. Elektronenreflexion bei 100 Volt. Um zu prüfen, ob die Versuchsanordnung genügend genau justiert sei, wurden Versuche mit 100 Volt durchgeführt. Die für verschiedene Drehwinkel φ erhaltenen Reflexionen sind in Fig. 3 eingetragen (⊙). Der Wert für $\varphi = 0^0$ ist als Vergleichspunkt gewählt und gleich 100 gesetzt. Am Auffänger A ist ein Gegenfeld von 20 Volt angelegt, so daß alle reflektierten Elektronen zur Messung gelangen mit Ausnahme der langsamen Sekundärelektronen; dasselbe gilt für alle anderen Messungen. Aus den Meßpunkten in Fig. 3 erkennt man, daß keine systematischen Abweichungen von der symmetrischen Reflexion vorliegen, die größer als $\pm 1\%$ wären. Da die Fehler der Einzelmessungen in der Größe von 1% liegen, ist also die Apparatur genügend genau justiert, um zu Versuchsreihen mit großen Geschwindigkeiten übergehen zu können.

2. Elektronenreflexion bei großen Geschwindigkeiten. Ausführliche Messungen der reflektierten Elektronenmenge in Abhängigkeit vom Azimutwinkel φ wurden für 10, 38 und 80 kV durchgeführt. Dazu mußte die Hochspannung an der Röhre und der Heizstrom des Glühdrahtes konstant gehalten werden. Der Drehwinkel φ wird variiert und die Aufladezeit eines Elektrometers für 10 Sekunden wird mit der Stoppuhr gemessen

Die gefundenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Für einen Drehwinkel werden vier Einzelbestimmungen der Aufladezeit gemacht, darauf wird zum nächsten Winkel übergegangen. Die Einzelablesungen werden gemittelt, die Mittelwerte sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Die reziproke Aufladezeit ist ein relatives Maß des Stromes J. Dieser relative Strom ist außerdem für 38 und 80 kV noch in Prozenten des Wertes $\varphi = 0^0$ angegeben.

Für 10 kV [Tabelle 1 und Fig. 3 ($\times$)] schwanken die mittleren Aufladezeiten als Funktion des Winkels φ um etwa 0,3 sec; ein systematischer Gang dieser Schwankungen liegt nicht vor. Es sind daher alle Aufladezeiten für einen Mittelwert J des Stromes zusammengefaßt. Der Fehler

Fig. 3. Abhängigkeit der Elektronenreflexion vom Drehwinkel φ.

dieses Mittelwertes beträgt etwa $\pm 1{,}5\%$. In diesem Fehler sind Fehler der Apparatjustierung und Beobachtungsfehler enthalten. Die folgenden Messungen an 38 und 80 kV werden daher auch mit $\pm 1{,}5\%$ mittlerem Fehler behaftet sein.

Für 38 kV [Tabelle 1, Fig. 3 (⊡)] schwanken die mittleren Aufladezeiten um 0,7 sec bei nahe gleichen Absolutzahlen wie für 10 kV. Diese Schwankungen sind aber nicht regellos über den Azimutwinkel φ verteilt, sondern zeigen einen systematischen Gang mit φ, derart daß die Werte für $\varphi = 0^0$ am kleinsten, für $\varphi = 180^0$ am größten sind. Demgemäß sind die mittleren Ströme J für $\varphi = 0^0$ am größten, für $\varphi = 180^0$ am kleinsten mit einer maximalen Abweichung von 4,8%. Bei 38 kV macht sich also eine unsymmetrische Reflexion der Elektronen bemerkbar, die die Fehlergrenze von 1,5% beträchtlich überschreitet. Ob diese unsymmetrische Reflexion eine Eigenschaft der Elektronen ist, muß im weiteren geprüft werden.

Dazu wird zunächst die Spannung erhöht auf den größten mit der Versuchsröhre möglichen Betrag, auf 80 kV [Tabelle 1 und Fig. 3 (+)]. Die Schwankungen der Mittelwerte haben sich jetzt auf 1,6 sec erhöht mit einer maximalen Abweichung zwischen 0 und 180° von 11,8%. Die Schwankungen selber haben einen unverkennbaren Gang mit dem Azimutwinkel φ.

Tabelle 1. Gold.

10 kV.

φ	Ablesungen in Sekunden				Mittel	J Mittel
0°	11,92	11,94	11,90	11,94	11,93	
45	11,64	11,68	11 68	11,64	11,66	
90	11,76	11,78	11,72	11,78	11,76	
135	11,92	11,96	11,90	11,92	11,93	8,40 + 0,10
180	12,00	12,02	11,98	11,98	12,00	
225	11,98	11,96	11,92	11,92	11,94	
270	11,98	12,02	11,96	11,98	11,99	
315	12,02	12,04	12,04	12,02	12,03	

38 kV.

φ	Ablesungen in Sekunden				Mittel	J	J rel.
0°	11,62	11,62	11,58	11,58	11,60	8,62	100
45	11,94	11,92	11,00	11,94	11,92	8,38	97,4
90	12,08	12,06	12,04	12,06	12,06	8,30	96,3
135	12,12	12,10	12,10	12,10	12,12	8,24	95,6
180	12,28	12,32	12,32	12,32	12,31	8,12	94,2
225	12,24	12,18	12,18	12,18	12,19	8,22	95,4
270	12,00	12,00	11,96	11,96	11,98	8,35	96,8
315	11,76	11,78	11,74	11,78	11,76	8,50	98,6

80 kV.

φ	Ablesungen in Sekunden				Mittel	J	J rel.
0°	12,24	12,26	12,22	12,20	12,23	8,16	100
45	12.62	12,58	12,62	12,64	12,62	7,92	97,0
90	13,00	13,00	13,04	13,04	13,02	7,67	94,0
135	13,46	13,46	13,52	13,50	13,49	7,42	90,8
180	13,94	13,88	13,88	13,83	13,89	7,20	88,2
225	13,34	13,38	13,38	13,32	13,37	7,47	91,6
270	13,06	13,08	13,08	13,08	13,07	7,66	93,7
315	12,82	12,84	12,82	12,80	12,82	7,78	95,4
0	18,82	18,78	18,78	18,84	18,81	5,31	100
45	19,62	19,56	19,56	19,58	19,58	5,12	96,5
90	20,04	19,98	19,96	19,98	19,99	5,01	94,4
135	20,90	20,92	20,86	20,88	20,89	4,78	90,2
180	21,20	21,22	21,16	21,18	21,19	4,73	89,0
225	20,68	20,66	20,70	20,66	20,67	4,83	90,8
270	19,84	19,80	19,84	19,80	19,82	5,04	94,8
315	19,50	19,46	19,46	19,44	19,46	5,14	96,8

In einer zweiten, in Tabelle 1 unten mitgeteilten Versuchsreihe mit größerem Elektronenstrom zwischen Glühdraht und Blende ist die maximale Abweichung für $\varphi = 0^0$ und 180^0 gleich 11%, also innerhalb der Fehlergrenze (1,5%) von gleicher Größe wie zuvor.

3. Elektronenreflexion in Abhängigkeit von der Spannung V. Es entsteht die Frage, ob die mit wachsender Spannung vergrößerte Unsymmetrie einen regelmäßigen Gang mit der Spannung hat, wenn man den Azimutwinkel festhält. Dazu wurde zunächst der Azimutwinkel φ zu 0^0 gewählt und bei gleichem Emissionsstrom des Glühdrahtes die Spannung V gesteigert von 10 bis 80 kV. Die gemessenen Ströme sind in relativen Maßen in Fig. 4a eingetragen (○). Man erkennt, daß die Werte um $\pm 1\%$ von der Einheit abweichen. Für $\varphi = 0^0$ liegt also kein Gang der reflektierten Elektronen mit steigender Spannung vor, der größer wäre als die Versuchsfehler.

4. Jetzt werden die Spiegel um 180^0 gedreht und für $\varphi = 180^0$ die reflektierten Elektronen als Funktion der Spannung V gemessen [Fig. 4a (×)].

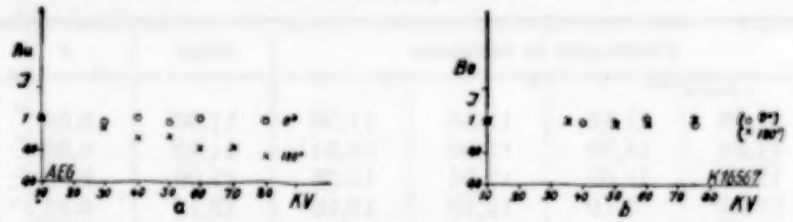


Fig. 4. Abhängigkeit der Elektronenreflexion von der Strahlgeschwindigkeit.

Der Wert für 10 kV ist gleich 1 gesetzt. Man erkennt aus der Figur eine gleichmäßige Abnahme der Reflexion mit steigender Spannung; die größte Abweichung von 12% für 80 kV ist wieder in Übereinstimmung mit den Messungen in Tabelle 1.

II. Versuchsreihe an Beryllium.

5. Es muß jetzt nachgewiesen werden, daß die gefundene Unsymmetrie bei hohen Elektronengeschwindigkeiten nicht durch Fehler der Versuchsanordnung vorgetäuscht wird. Dazu wird das Reflektormetall gewechselt mit der Bedingung, an der Apparatur keinerlei Verstellungen vorzunehmen. Die Spiegel bleiben in der Stellung von 180^0. Es wird Luft in die Röhre gegeben und der Schliff mit dem Glühdraht (Fig. 2 links) herausgenommen. Ein anderer Schliff mit verlängerten Durchführungen wird in die Röhre eingeschoben. Die Durchführungen tragen ein Wolframschiffchen mit angeschmolzenem Beryllium, das gerade gegenüber der Goldschicht zu liegen kommt. Das Schiffchen wird durch Stromheizung erhitzt und auf

die Goldschicht schlägt sich eine Berylliumschicht nieder. Ebenso wird am zweiten Reflektor eine Berylliumschicht niedergeschlagen. Darauf wird der Glühdraht wieder in die Röhre gegeben.

6. Nun wird die reflektierte Elektronenmenge für Be als Spiegelmetall bei dem konstanten Winkel $\varphi = 180^0$ in Abhängigkeit von der Spannung V gemessen. Die erhaltenen Werte zeigt Fig. 4b. Der Wert für 10 kV ist wieder gleich 1 gesetzt. Man erkennt, daß jetzt, im Gegensatz zu vorhin am Gold, die reflektierte Elektronenmenge keinen Gang mit der Geschwindigkeit der Elektronen zwischen 10 und 75 kV aufweist, der größer als 1% wäre. Die Unsymmetrie an der Goldschicht muß also eine Eigenschaft des Goldes sein.

7. Die Spiegel werden in die Stellung $\varphi = 0^0$ gebracht und wieder wird die Spannung von 10 bis 75 kV geändert. Auch jetzt sind die Schwankungen innerhalb der Versuchsfehler von $\pm 1\%$. An Beryllium ist also keine Unsymmetrie der Reflexion zwischen 0^0 und 180^0 merklich.

8. Elektronenreflexion bei verschiedenen Drehwinkeln. Zur Sicherung des oben gefundenen Fehlens einer Unsymmetrie wurden an Be die entsprechenden Versuche wie an Au durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 und in der Tabelle 2 zusammengestellt. In Fig. 3 ist ein anderer Masstab als bei Gold gewählt, indem der Wert für $\varphi = 0^0$ zu 50 gesetzt wurde. Aus den in Tabelle 2 mitgeteilten Einzelmessungen der Aufladezeiten

Tabelle 2. Beryllium auf Gold.

φ	Ablesungen in Sekunden				Mittel	J Mittel
			40 kV.			
0^0	12,36	12,38	12,32	12,32	12,35	
45	12,48	12,48	12,50	12,46	12,48	
90	12,38	12,32	12,36	12,36	12,36	
135	12,40	12,38	12,36	12,36	12,37	8,07 ± 0,04
180	12,32	12,34	12,34	12,38	12,34	
225	12,40	12,38	12,38	12,40	12,39	
270	12,38	12,32	12,38	12,34	12,35	
315	12,36	12,36	12,40	12,38	12,37	
			75 kV.			
0	12,40	12,42	12,40	12,44	12,41	
45	12,48	12,46	12,46	12,46	12,46	
90	12,38	12,34	12.38	12,34	12,36	
135	12,36	12,36	12,36	12,32	12,35	8,07 ± 0,04
180	12,34	12,38	12,36	12,32	12,35	
225	12,34	12,36	12,32	12,38	12,35	
270	12,40	12,40	12,42	12,42	12,41	
315	12,40	12,38	12,36	12,42	12,39	

für 40 (○) und 75 kV (×) ersieht man, daß keine Schwankungen der reflektierten Elektronen auftreten, die über die Versuchsfehler hinausgehen. Der Mittelwert des Stromes für alle Messungen stimmt für 40 und 75 kV überein bei einem gleichen Fehler von etwa $\pm 0{,}6\%$. (Daß bei diesen Versuchen mit der Spannung nur bis 75 kV gegangen wurde, statt wie bei Gold auf 80 kV, hat seinen Grund in jetzt beginnender Unkonstanz der Entladungsbedingungen der Röhre bei 80 kV.)

III. Zweite Versuchsreihe an Gold.

9. Die Erscheinung der unsymmetrischen Reflexion an Gold muß noch auf ihre Reproduzierbarkeit geprüft werden. Dazu wird in gleicher Weise wie vorhin Beryllium jetzt Gold aus einem Wolframschiffchen auf die Berylliumschicht aufgedampft, ohne daß an der Apparatur irgendeine sonstige Änderung vorgenommen wurde.

10. Mit dieser neuen Goldschicht wurde wiederum die Elektronenreflexion bei verschiedenen Azimutwinkeln φ und für 80 kV gemessen. Tabelle 3 gibt die Ergebnisse. Die einzelnen Aufladezeiten haben einen Fehler von $\pm 1\%$. Die maximale Abweichung zwischen 0^0 und 180^0 beträgt 12%, ist also von gleicher Größe wie die Abweichungen in Tabelle 1. Der Gang der Reflexion mit dem Azimutwinkel ist ebenfalls derselbe wie vorhin. Die unsymmetrische Reflexion ist damit als Eigenschaft des schwereren Goldes im Gegensatz zum leichten Beryllium nachgewiesen und das Gesetz dieser Reflexion ist erkannt: Mit steigender Spannung V und mit steigender Ordnungszahl N nimmt die unsymmetrische Reflexion zu.

Tabelle 3. Gold auf Beryllium.
80 kV.

φ	Ablesungen in Sekunden				Mittel	J Mittel	J rel.
0^0	12,26	12,28	12,30	12,26	12,27	8,14	100
45	12,68	12,72	12,70	12,68	12 69	7,88	97,0
90	13,18	13,14	13,12	13,14	13,14	7,60	93,5
135	13,54	13,56	13,56	13 58	13,56	7,37	90,5
180	14,02	14,04	14,02	13,98	14,02	7,14	88,0
225	13.42	13,44	13,46	13,48	13,45	7,43	91,0
270	13,14	13,12	13,18	13.18	13,15	7.61	93,5
315	12,98	13,00	12,96	12,98	12,98	7.72	94,5

Die Winkelabhängigkeit der Reflexion läßt sich durch ein Gesetz

$$A\,(1 - \delta^2 \cos \varphi)$$

beschreiben. Im Versuchsbereich ist δ^2 für Be unmeßbar klein, für Au ist

$$\delta^2 = 0{,}045 \text{ für } 38 \text{ kV},$$
$$\delta^2 = 0{,}11 \text{ für } 80 \text{ kV}.$$

Im Gegensatz zur Polarisation des Lichtes, die durch eine Funktion $B + C \cdot \cos^2 \varphi$ beschrieben wird, kann man an Elektronen eine axiale Symmetrie unterscheiden.

Hervorgehoben sei kurz, daß die hier gefundene Unsymmetrie auch den unmittelbaren Nachweis für das magnetische Moment des Elektrons in sich schließt.

§ 3. Einzelheiten der Versuchsanordnung.

Die Versuchsröhre muß sehr genau justiert sein, sonst geschieht es leicht, daß man die verschiedenartigsten unsymmetrischen Reflexionen erhält, die allerdings auch die verschiedensten Azimutwinkel bevorzugen. Diese Fehler auszuschalten, wurden zunächst die Blendenröhre und die den Auffänger umschließende Hülse auf eine Schiene aufgeschraubt und zentriert. Die Blendenröhre ist in Fig. 2 links, die Auffängerhülse ist rechts zu erkennen; durch die Versuchsröhre zieht sich die Schiene hin. Die Spiegelhalter werden ebenfalls auf der Schiene befestigt (in Fig. 2 vor und hinter dem mittleren Schliff der Röhre). Schlitze gestatten eine Verschiebung auf der Schienenfläche. Die Goldschicht wird am Spiegelhalter durch zwei Laschen gehalten. Der richtige Winkel der Goldschicht wird mit Licht einjustiert. Dazu wird in die Blendenröhre ein Glühlämpchen eingeschoben und die Lichtreflexe bei Spiegelung an den beiden Metallspiegeln beobachtet. Die Spiegel werden so weit in den Strahlengang geschoben, daß sie mit dem Lichtstrahl einen Winkel von etwa 20 Minuten einschließen. Nach dieser Justierung wird die Schiene in der Mitte durchschnitten und die eine Schienenhälfte auf dem Außenkonus, die andere Hälfte auf dem Innenkonus eines großen Metallschliffes angeschraubt. Der Metallschliff ist in Fig. 2 unter dem großen Glasschliff zu sehen. Die Achse des Schliffes fällt mit der Achse des Elektronenstrahles zusammen, was nochmals mit Licht für die verschiedenen Drehwinkel geprüft wird. Nun werden an den Enden der Schiene zwei Ringe befestigt, die je zwei Haltedrähte tragen, an denen die ganze Anordnung in der Glasröhre eingeschmolzen wird. Die Achse der Vakuumröhre fällt wieder mit der Strahlachse zusammen. Die linke Hälfte der Röhre ist über ein Ausfriergefäß an die Pumpe angeschmolzen, die rechte Hälfte kann durch den großen

Schliff in der Mitte gegenüber der anderen verdreht werden. Die Einschmelzstutzen dienen dabei als Zeiger auf einer Skale zur Einstellung des Azimutwinkels φ.

Der linke Schliff an der Röhre trägt den Glühdraht aus Wolfram. Eine Scheibe hinter dem Glühdraht (s. Fig. 1) verhindert, daß Elektronen in Richtung des Schliffes aus der Blendenröhre austreten können. Der Glühdraht kann also aus der Versuchsröhre herausgenommen werden, ohne daß irgendein Teil der übrigen Anordnung dabei berührt wird. So kann an seiner Stelle eine Durchführung mit Wolframschiffchen eingeführt werden zum Aufdampfen von Be und Au auf die Spiegeloberfläche, wie es in § 2 beschrieben ist.

Der Auffängerkäfig (2 mm Durchmesser) wird ebenfalls durch einen Schliff in die Auffängerhülse eingeführt. Die Auffängerhülse reicht bis über den kleinen Schliff in Fig. 2, so daß die Auffängerleitung statisch geschützt ist. Ein geerdetes Metallnetz, das die Versuchsanordnung auf der Schiene umgibt, so daß Aufladungen der Glaswand der Röhre keinen Einfluß auf den Elektronenstrahl haben können, ist in Fig. 2 herausgenommen.

Die Schiene mit all ihren Teilen ist geerdet. Der Glühdraht liegt am negativen Pol der Hochspannungsquelle. Der Auffänger ist mit einem Elektrometer verbunden.

Als Stromquelle für den Glühdraht dienen Akkumulatoren auf einem Isolierschemel. Der Strom Glühdraht—Blende wird gemessen und konstant gehalten.

Ebenso wird die hohe Gleichspannung mit einem Elektrometer nach Starke-Schröter gemessen und konstant gehalten.

Die Aufladezeiten des Elektrometers werden mit der Stoppuhr bestimmt. Die reflektierten Ströme sind nur in relativem Maße bekannt.

Das erdmagnetische Feld ist kompensiert.

Die Goldschichten werden durch Verdampfen von Gold auf ein dünnes Wolframblech hergestellt. Ihre Dicke ist von der Größenordnung $1\,\mu$. Die Faserstruktur dieser Schichten ist aus Elektronenbeugungsversuchen bekannt. Ein Ausheizen der Metallteile der Röhre ist nicht möglich, da Fettschliffe verwendet werden. Aus diesem Grunde wurde auch als Schichtmaterial Gold gewählt und nicht etwa Blei, da dessen Oberfläche leicht verunreinigt worden wäre. Längeres Beschießen mit den Elektronen der Versuchsgeschwindigkeit vor Ausführung des Versuchs sorgte für Oberflächenreinigung der Metallspiegel. Auf diese Weise kann auch die Oxydhaut auf Be entfernt werden.

Zusammenfassung. Elektronen von 10, 40 und 80 kV werden an Au unter streifendem Einfallswinkel zweimal reflektiert. Der Winkel φ zwischen Strahlachse und zweitem Reflektor wird variiert und dabei für 40 und 80 kV eine unsymmetrische Winkelverteilung der Elektronen gefunden, die bei 10 kV fehlt. Die Unsymmetrie läßt sich darstellen durch die Formel

$$A\,(1 - \delta^2 \cos \varphi).$$

δ^2 nimmt zu mit wachsender Strahlgeschwindigkeit. Wird auf die Goldschicht Be aufgedampft, so verschwindet die unsymmetrische Winkelverteilung. Der unsymmetrische Effekt ist also von der Ordnungszahl abhängig. Wird auf Be wieder Au aufgedampft, so kommt die unsymmetrische Verteilung in ursprünglicher Größe wieder zum Vorschein.

Berlin-Reinickendorf, 20. Januar 1930.

Die *L*-Serie des Elements 91 — Protactinium.

Von **H. Beuthe** und **A. v. Grosse** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Februar 1930.)

Die vollständige *L*-Serie des Elements 91 ist aufgenommen und zahlenmäßig ausgewertet worden. Insgesamt wurden 21 Linien relativ zu bekannten Bezugslinien ausgemessen. — Gleichzeitig konnte die große chemische Reinheit des verwendeten Protactiniumpentoxydes — Pa_2O_5 — bewiesen werden.

Im Jahre 1927 isolierte der eine von uns (G.), in noch gerade sichtbarer Menge, das Protactinium, das bisher einzig bekannte langlebige Isotop des Elements 91*.

In neuester Zeit konnten, dank dem großzügigen Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie A. G., etwa eine halbe Tonne technischer Radiumrückstände** in Ludwigshafen am Rhein (für das Hahn-Meitnersche Institut in Berlin-Dahlem) auf Protactinium verarbeitet werden; in Dahlem wurden die technischen Konzentrate, die etwa 40 Milligramm Protactiniumpentoxyd enthielten, weiter angereichert und das Oxyd rein dargestellt***.

Ein Teil davon wurde einer röntgenspektroskopischen Untersuchung unterworfen. Sie diente einerseits dazu, das Präparat auf seine Reinheit hin zu prüfen, anderseits, um die λ-Werte der *L*-Linien dieses Elements zahlenmäßig festzulegen. Um letzteres zu erreichen, wurde einem Teil des Spektrogrammes noch eine kurze Aufnahme der Elemente Br, Sr, Mo, Ag überlagert, deren *K*-Linien in den Spektralbereich der *L*-Serie des Protactiniums fallen und somit bei der Wellenlängenbestimmung der Protactiniumlinien als Bezugslinien dienen konnten.

In Anbetracht der Kostbarkeit des Präparates war nur etwa 1 mg Protactiniumoxyd auf die aufgerauhte Antikathode des Röntgenrohres

---

* A. v. Grosse, Chem. Ber. **61**, 233, 1928.

** Diese Rückstände wurden seinerzeit von der Tschechoslovakischen Regierung bzw. den Joachimsthaler Radiumwerken dem Hahn-Meitnerschen Institut kostenlos zur Verfügung gestellt.

*** Über die technische Verarbeitung der Radiumrückstände, sowie über die analytischen Trennungsmethoden des Elements 91, insbesondere ihren Unterschied gegenüber denen des Tantals, soll in chemischen Zeitschriften berichtet werden (G.).

gebracht worden. Diese Menge genügte vollauf, um zwei kräftige Aufnahmen der L-Serie des Elements 91 zu erhalten. Während der 5 stündigen Belastung (2 Aufnahmen zu je $2^1/_2$ Stdn.) bei 6 mA und 35 kV war übrigens nur wenig davon zerstäubt, so daß der größte Teil des Protactiniums nach der Aufnahme wieder gewonnen werden konnte.

Fig. 1 zeigt den kurzwelligen Teil des Spektrums. Wie hieraus zu ersehen ist, enthielt das Präparat keine Spuren ($< 10^{-4}$) der Elemente Zr, Hf und Th, die als Hauptverunreinigungen des Protactiniums in Frage

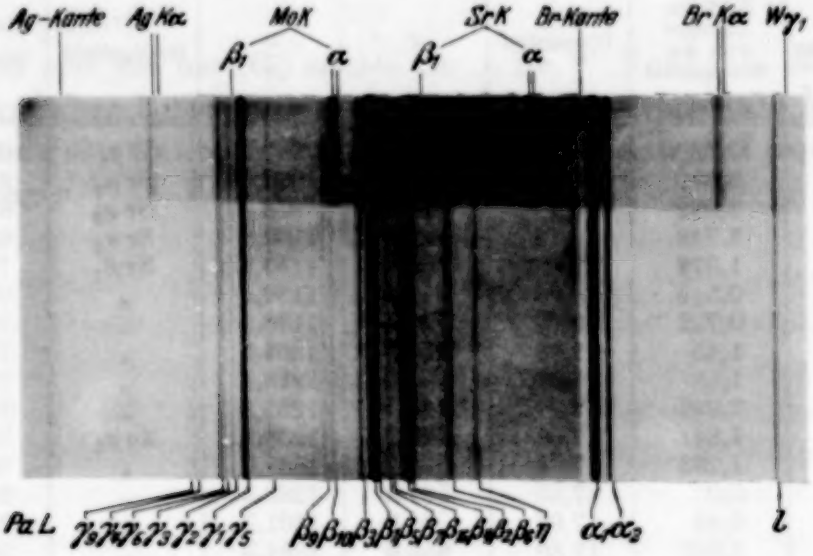


Fig. 1. Die L-Serie des Elements 91.
Die Originalaufnahme ist hier um den Faktor 2,24 vergrößert wiedergegeben. Die Linien β_1 und β_5, β_4 und β_2 erscheinen hier im Gegensatz zum Original nicht mehr getrennt.

kamen. Als einzige Verunreinigung wurde Tantal* gefunden, dessen Anteil am Präparat auf etwa 0,5 % geschätzt wurde. Die röntgenspektroskopische Prüfung erstreckte sich auf die Elemente Vanadin bis Uran mit Ausnahme von Kupfer, Wolfram und Quecksilber.

Die Auswertung des Spektrums ergab die in Tab. 1 zusammengefaßten Zahlen. Insgesamt wurden 21 Linien der L-Serie des Elements 91 relativ zu den oben erwähnten Bezugslinien (Spalte 7) ausgemessen. Die Linien β_9, β_{10}, β_{16}, β_7 und γ_9 konnten nur mit Schublehre und Lupe auf etwa 0,02 mm genau ausgemessen werden, da ihre Intensitäten für die Messung mit einem Komparator nicht ausreichten. In der 2. Spalte der Tabelle

* In diesem Präparat war das Tantal, gegenüber unseren reinsten Protactiniumpräparaten, angereichert; die letzteren enthielten weniger als 0,1% Tantaloxyd (G.).

sind die Abstände zwischen den Protactiniumlinien und den betreffenden Bezugslinien eingetragen, die sich als Mittel aus sechs Messungen ergeben hatten. Die Dispersion (3. Spalte) in jedem einzelnen Wellenlängenintervall wurde aus den Konstanten des Spektrographen errechnet, nachdem sich herausgestellt hatte, daß die berechneten Werte mit den wenigen, die experimentell gewonnen werden konnten, gut übereinstimmten.

Tabelle 1.

Linienbezeichnung nach Siegbahn	Mittlerer Abstand von der Bezugslinie mm	Dispersion X-E./mm	λ X-E.	$\frac{\nu}{R}$	Bezugslinie	λ der Bezugslinie X-E.
Pa l	0,430	18,20	**1088,5**	837,20	W γ_1	1096,30
Pa α_2	3,582	18,185	**942,7**$_5$	966,60	Sr α_2	877,613
Pa α_1	2,932	18,18	**930,9**$_1$	978,90	Sr α_2	877,613
Pa η	2,748	18,12	**827,8**	1100,8	Sr α_2	877,613
Pa β_6	1,378	18,03	**806,2**	1130,4	Sr β_1	781,299
Pa β_2	0,514	18,00	**772,1**	1180,3	„	781,299
Pa β_4	0,722	18,00	**768,3**	1186,1	„	781,299
Pa β_{16}	1,45	17,99	**755,3**	1206,5	„	781,299
Pa β_7	1,58	17,99	**753,0**	1210,2	„	781,299
Pa β_5	2,096	17,98	**743,7**	1225,3	„	781,299
Pa β_1	1,841	17,90	**740,7**$_5$	1230,2	Mo α_1	707,80
Pa β_3	1,283	17,89	**730,7**$_5$	1247,0	„	707,80
Pa β_{10}	0,03	17,87	**707,3**	1288,4	„	707,80
Pa β_9	0,42	17,87	**700,3**	1301,3	„	707,80
Pa γ_5	3,045	17,80	**653,6**	1394,3	„	707,80
Pa γ_1	4,234	17,78	**632,5**	1440,8	„	707,80
Pa γ_2	4,795	17,77	**622,6**	1463,7	„	707,80
Pa γ_3	3,264	17,58	**615,6**	1480,3	Ag α_1	558,21
Pa γ_6	3,062	17,58	**612,0**	1489,0	„	558,21
Pa γ_4	1,955	17,55	**592,5**	1538,0	„	558,21
Pa γ_8	1,62	17,55	**586,6**	1553,5	„	558,21

Die Genauigkeit der λ-Werte der Protactiniumlinien beträgt durchschnittlich $\pm$ 0,1 X-E., richtige Werte der Bezugslinien vorausgesetzt.

Die kurzwelligste L-Linie des Elements 91, γ_9, ist typisch für die schweren Elemente; sie wurde zuerst von Dauvillier beim Uran beobachtet. Von dem einen von uns (B.) wurde sie auch in der L-Serie des Thoriums gefunden, und zwar bei der Wellenlänge $\lambda = 604{,}3$ X-E. Sie entspricht nach Bohr und Coster dem Übergang $L_{11}\ P_{21,22}$. Nach der Siegbahnschen Bezeichnung gibt es auch bei den seltenen Erden eine γ_9-Linie, die aber mit der obigen nicht identisch ist. Die Lage der β_{16}-Linie bestätigt die in der L-Serie des Rheniums* gemachte Beobachtung, daß

* H. Beuthe, ZS. f. Phys. **50**, 762, 1928.

diese Linie dem Übergang $L_{22}N_{44}$ entspricht und der Additionsbeziehung $\beta_{16} = L\alpha_1 + M\alpha_1$ genügt. Hieraus läßt sich ohne weiteres, wenn auch ungenau, die Wellenlänge der $M\alpha_1$-Linie des Elements 91 zu 4004 X-E. berechnen. Wieweit dieser Wert mit dem tatsächlichen übereinstimmt, läßt sich erst entscheiden, wenn die Messungen in der M-Serie des Elements 91 vorliegen, was einer späteren Arbeit vorbehalten bleibt.

Die Untersuchung wurde mit dem Braggschen Röntgenspektrographen in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin-Charlottenburg, ausgeführt.

Der eine von uns (G.) möchte Herrn Dr. W. Noddack, dem Leiter des chemischen Laboratoriums der Reichsanstalt, für gastliche Aufnahme und förderndes Interesse auch an dieser Stelle seinen tief empfundenen Dank sagen.

(Mitteilung aus dem Röhrenlaboratorium der Osramwerke.)

Der Energietransport im Dunkelraum der Glimmentladung.

Von **I. Runge** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1930.)

Die Verteilung der Energie, die durch den Stoß der Ionen auf die Gasmoleküle übertragen wird, auf die verschiedenen Richtungen wird für mehrere aufeinanderfolgende Stöße berechnet. Die Energieaufnahme der Ionen aus dem Felde zwischen zwei Stößen wird durch eine Ersatzvorstellung berücksichtigt, die den nach vorn transportierten Energiebruchteil sicher noch zu klein liefert. Hiermit wird die unmittelbar durch Stoß zur Kathode abgeführte Energie im anomalen Kathodenfall für verschiedene Fallraumdicken abgeschätzt.

Die Erwärmung eines Gases im Dunkelraum einer Glimmentladung hängt nicht allein von der durch die Stöße der Ionen an das Gas abgegebenen Energiemenge ab, denn da die Stöße vorzugsweise in der Feldrichtung erfolgen, so geht auch noch im Gase ein Energietransport in der Richtung auf die Kathode vor sich, der eventuell einen erheblichen Teil der Wärmeenergie an die Kathode abführt. Die Temperaturerhöhung des Gases muß daher von der Verteilung der Energie auf die verschiedenen Richtungen abhängen und wird um so geringer sein, je mehr die Vorzugsrichtung erhalten bleibt, die sich offenbar mit jedem weiteren Stoß mehr und mehr verwischen wird.

Im folgenden wird diese Richtungsverteilung der Energie unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen berechnet. Auf Grund der einfachsten Annahmen über den Stoßmechanismus läßt sich die statistische Verteilung nach ein, zwei und drei Stößen exakt berechnen, wobei aber zunächst davon abgesehen werden muß, daß die Ionen in Wirklichkeit zwischen je zwei Stößen der richtenden Wirkung des Feldes unterliegen, und daher in gekrümmten Bahnen mehr oder weniger in die Feldrichtung zurückgelenkt werden. Mittels einer Näherungsrechnung mit Fourierschen Reihen kann man auch noch für einige weitere Stöße die Energieverteilung bestimmen. Hiermit läßt sich immerhin über den Verbleib des Hauptteils der Kathodenfallenergie ein Überblick gewinnen. Denn wegen der starken Feldzunahme in der Nähe der Kathode wird fast die gesamte Energie auf dem letzten Teile des Weges in verhältnismäßig wenigen Stößen umgesetzt. Es läßt sich nun zeigen, daß man die zur Kathode gelangende Energie sogar noch zu klein erhält, wenn man der Richtwirkung des Feldes

dadurch Rechnung trägt, daß man der bereits vorhandenen Energieverteilung zwischen je zwei Stößen den der Energieaufnahme entsprechenden Betrag in Form zum Felde parallel gerichteter Energie superponiert. Auf Grund dieser Vereinfachung läßt sich dann also eine untere Grenze für die unmittelbar durch Stoß zur Kathode gelangende Energie aus den berechneten Verteilungskurven ermitteln. Diese ergibt sich für den anomalen Kathodenfall je nach der Gasart zu 55 bis 94% der Gesamtenergie.

I. Voraussetzungen über den Stoßmechanismus und Verteilung nach einem Stoß. Für den Stoß mögen die Moleküle und Ionen als elastische harte Kugeln und das gestoßene Molekül außerdem als ruhend angesehen werden. Bei einem schiefen Stoß, d. h. einem solchen, wo die Zentrale mit der Bewegungsrichtung des stoßenden Ions einen Winkel φ einschließt, wird dann die Geschwindigkeitskomponente $\cos\varphi$ ganz auf das Molekül übertragen, das in der Richtung der Zentrale abfliegt, während die Komponente senkrecht dazu im Betrage von $\sin\varphi$ dem Ion erhalten bleibt. Um die Energie zu finden, die in der Richtung φ von den Molekülen transportiert wird, muß der Betrag $\cos^2\varphi$ mit der Wahrscheinlichkeit eines Stoßes unter dem Winkel φ multipliziert werden. Diese Wahrscheinlichkeit ist $1/\pi\cos\varphi\, d\omega$, wenn $d\omega$ das Flächenelement der Einheitskugel ist, in dem die Richtung durchstößt, denn jedes Flächenelement des Wirkungsquerschnitts des ruhenden Moleküls kann mit gleicher Wahrscheinlichkeit von dem Mittelpunkt des ankommenden Ions getroffen werden. Es ergibt sich demnach für die von den Molekülen transportierte Energie $1/\pi\cos^3\varphi\, d\omega$. Integriert man dies über alle spitzen Winkel φ, so erhält man $\frac{1}{2}$; durchschnittlich wird also die Hälfte der Ionenenergie auf die Moleküle übertragen, die andere Hälfte verbleibt den Ionen*. Die Verteilung dieser anderen Hälfte der Energie ist in ähnlicher Weise zu berechnen. Das Ion fliegt dann in der Richtung φ, wenn der Stoß unter einem Winkel χ erfolgt, der gleich $\pi/2-\varphi$ ist und auf der entgegengesetzten Seite der ursprünglichen Bewegungsrichtung des Ions liegt (vgl. Fig. 1). Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Stoßes ist

$$\frac{1}{\pi}\cos\chi\, d\sigma = \frac{1}{\pi}\sin\varphi\cdot\frac{\sin\chi}{\sin\varphi}\, d\omega = \frac{1}{\pi}\cos\varphi\, d\omega.$$

Der Betrag der Energie ist $\sin^2\chi = \cos^2\varphi$, somit ergibt sich für die Ionenenergie in der Richtung φ dieselbe Verteilungsfunktion $1/\pi\cos^3\varphi\, d\omega$

* In der Literatur wird mehrfach stattdessen irrtümlich der abgegebene Energiebruchteil zu $^1/_4$ angegeben, so bei A. v. Hippel, Ann. d. Phys. (4) **81**, 1094, 1926 und bei A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **49**, 361, 1928.

wie für die Energie der Moleküle. Die Gesamtenergie ist also nach dem ersten Stoß gemäß der Funktion $2/\pi \cos^3 \varphi \, d\omega$ verteilt. Fig. 3 gibt in Kurve 1 diese Verteilung wieder.

II. Energieverteilung nach dem zweiten Stoß. Die Energie, die nach dem zweiten Stoß in eine bestimmte Richtung φ gelangt, setzt sich aus den Bruchteilen zusammen, die von den aus allen möglichen Richtungen ϑ ankommenden Beträgen gerade in diese Richtung φ abgelenkt werden. Bezeichnet man den Winkel zwischen der Ankunftsrichtung ϑ und der betrachteten Richtung φ mit α, so beträgt dieser Bruchteil nach den vorstehenden Überlegungen $2/\pi \cos^3 \alpha \, d\omega$, wo $d\omega$ wie bisher das Flächenelement der Einheitskugel ist, in dem die φ-Richtung durchstößt. Wir wollen nun zunächst von der Richtwirkung des Feldes auf die Ionen absehen. Dann ist die in Richtung ϑ ankommende Energie, wie im vorstehenden gefunden, $= 2/\pi \cos^3 \vartheta \, d\sigma$, wenn wir unter $d\sigma$ das Flächenelement der Einheitskugel verstehen, in dem die ϑ-Richtung

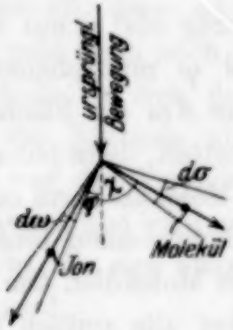


Fig. 1.

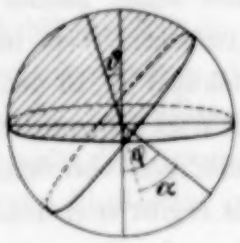


Fig. 2.

durchstößt. In Fig. 2 ist der größeren Anschaulichkeit halber die Ankunftsrichtung ϑ nach dem Mittelpunkt der Kugel hin, die Abgangsrichtung vom Mittelpunkt weg gezeichnet. Jedoch tragen nicht sämtliche Richtungen ϑ etwas zu der nach φ gelangenden Energie bei, sondern nur die, in welchen erstens nach dem ersten Stoß überhaupt Energie vorhanden ist, d. h. für die $\vartheta < \pi/2$, und in welchen zweitens der Winkel α ein spitzer ist. Um die Energie in Richtung φ zu erhalten, muß also über

$$\frac{4}{\pi^2} \cos^3 \vartheta \cos^3 \alpha \, d\omega \, d\sigma$$

in bezug auf σ integriert werden, und zwar über ein Kugelzweieck, das von der zur Richtung $\vartheta = 0$ und zur Richtung φ senkrechten Ebene begrenzt wird (in Fig. 2 schraffiert). Drückt man nun den Winkel α zwischen einer beliebigen Ankunftsrichtung in diesem Kugelzweieck und der festen

Richtung φ durch Polarkoordinaten ϑ, ψ aus, so erhält man $\cos\alpha = \cos\vartheta\cos\varphi - \sin\vartheta\sin\varphi\cos\psi$. Führt man dies in die obige Formel ein, so läßt sich die Integration nach ψ leicht ausführen, und man erhält schließlich

$$E_\varphi = \frac{8}{\pi^2} d\omega \left\{ \int_0^{\pi/2} \pi \left(\frac{3\,a^2 b}{2} + b^3 \right) \cos^3\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta \right.$$
$$+ \int_{\pi/2-\varphi}^{\pi/2} \sqrt{a^2 - b^2} \left(\frac{11}{6} b^2 + \frac{2}{3} a^2 \right) \cos^3\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta$$
$$\left. - \int_{\pi/2-\varphi}^{\pi/2} \arccos\frac{b}{a} \left(3\,\frac{a^2 b}{2} + b^3 \right) \cos^3\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta \right\},$$

wobei zur Abkürzung

$$\sin\varphi\sin\vartheta = a,$$
$$\cos\varphi\cos\vartheta = b$$

geschrieben worden ist.

Diese drei Teilintegrale lassen sich mittels passender Substitutionen noch in geschlossener Form ausführen.

Es ergibt sich dann für die nach φ gelangende Energie

$$E_\varphi = \frac{8}{\pi^2} \frac{d\omega}{35} \left\{ (\pi - \varphi)\,(2\cos^3\varphi + 3\cos\varphi) + \left(5\sin\varphi - \frac{11}{3}\sin^3\varphi \right) \right\},$$

und zwar gilt diese Formel auch für solche Werte von φ, die im Sinne der ursprünglichen Bewegungsrichtung nach rückwärts gerichtet sind. Für $\varphi = \pi$, also genau nach rückwärts, ergibt sich $E_\varphi = 0$, aber in allen anderen Richtungen ist ein endlicher Energietransport vorhanden. Fig. 3 zeigt diese Verteilung in Kurve 2. Integriert man über die rückwärtige Halbkugel, so erhält man $\frac{3}{70} = 4{,}3\%$, dieser Bruchteil der Gesamtenergie bewegt sich also schon nach dem zweiten Stoß von der Kathode weg.

III. Energieverteilung nach dem dritten Stoß. Die Energieverteilung nach dem dritten Stoß entsteht nun in ganz derselben Weise. In die Richtung φ gelangt von der aus der Richtung ϑ ankommenden Energie der Bruchteil $2/\pi\cos^3\alpha\, d\varphi$; jedoch ist die in der Richtung ϑ ankommende Energie jetzt durch die im vorigen Abschnitt errechnete Verteilung gegeben, wenn man nur statt des Buchstabens φ wieder das ϑ einsetzt und statt des Flächenelements $d\omega\, d\sigma$. Es ist also zu integrieren über

$$\frac{16}{\pi^3}\frac{1}{35} \left\{ (\pi - \vartheta)\,(2\cos^3\vartheta + 3\cos\vartheta) + \left(5\sin\vartheta - \frac{11}{3}\sin^3\vartheta \right) \right\} \cos^3\alpha\, d\omega\, d\sigma,$$

und zwar diesmal, da jetzt die primäre Verteilung die ganze Vollkugel erfüllt, über die Halbkugel, in der $\alpha < \pi/2$ ist, d. h. über die Halbkugel, die durch die zur φ-Richtung senkrechte Ebene begrenzt wird und φ nicht enthält. Die Auswertung dieses Integrals ist nicht mehr in geschlossener Form möglich und auf alle Fälle sehr umständlich, wenn man sie allgemein als Funktion des Parameters φ durchführen will. Man kann jedoch die Verteilungskurve punktweise berechnen, indem man einzelne Werte von φ in das Integral einsetzt und diese dann gesondert ausrechnet. Für $\varphi = 0$, $\pi/2$, π bekommt man einfache Integrale über trigonometrische und algebraische Funktionen, die man sogar in geschlossener Form hinschreiben

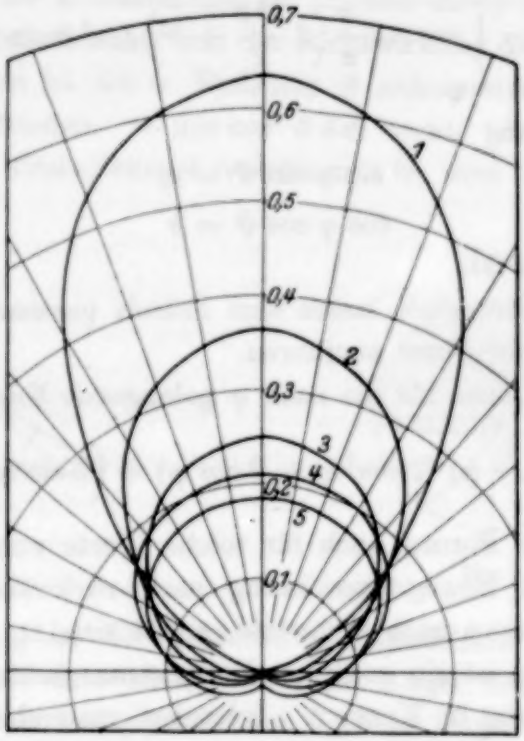


Fig. 3.

kann; für $\varphi = \pi/4$ und $3\pi/4$ kommt man jedoch durch numerische Näherungsverfahren bequemer zum Ziele. Auf diese Weise wurde die in Fig. 3 als Kurve 3 gegebene Verteilung gefunden. Bei dieser Verteilung ist auch für $\varphi = \pi$, d. h. in der Richtung genau nach rückwärts, ein endlicher Energiebetrag vorhanden, der jedoch zu der genau nach vorn gehenden Energie nur im Verhältnis 1 : 433 steht, also bei dem Maßstab der Zeichnung noch kaum sichtbar ist. Der gesamte nach rückwärts gehende Betrag ist aus dieser nur punktweise berechneten Verteilungskurve allerdings nur relativ ungenau zu ermitteln, er beträgt nach graphischer Bestimmung etwa 12%.

IV. Energieverteilung nach dem $(n+1)$-ten Stoß. Der Übergang von der Energieverteilung nach dem n-ten Stoß zu derjenigen nach dem $(n+1)$-ten Stoß geht, wie man im vorstehenden erkennt, so vor sich, daß die Verteilungsfunktion nach dem n-ten Stoß — sie sei $\Phi_n(\vartheta)$ — mit einer gewissen Funktion $F(\varphi, \vartheta)\sin\vartheta$ multipliziert und das Produkt über ϑ von 0 bis π integriert wird. Wenigstens läßt sich das Problem in diese Form bringen, indem man die Funktion $F(\varphi, \vartheta)$ an den Stellen der Kugel, über die nicht integriert werden soll, gleich 0 setzt. Dies Integral läßt sich nun sehr bequem ausführen, wenn man beide Faktoren in Fouriersche Reihen entwickelt, weil dann alle Produkte von Gliedern mit verschiedenem Index wegfallen, die mit gleichem Index alle gleich $\pi/2$ (bzw. für den Index 0 gleich π) werden. Es brauchen also nur für eine Reihe fester Werte φ die Fourierkoeffizienten von $F(\varphi, \vartheta)\sin\vartheta$ und außerdem die von $\Phi_n(\vartheta)$ bekannt zu sein, dann erhält man die Ordinaten $\Phi_{n+1}, (\varphi)$ für die betreffenden φ-Werte durch einfache Produktbildung und Summation. Beide Funktionen lassen sich durch die Kosinusglieder allein darstellen. Die Berechnung der Fourierkoeffizienten geschah nach dem bei Runge und König, Numerisches Rechnen, angegebenen Verfahren aus zwölf äquidistanten Ordinaten, wobei ein konstantes und sechs Kosinusglieder gefunden werden. Für die Funktion $F(\varphi, \vartheta)\sin\vartheta$ zeigte sich dabei allerdings, daß sie noch nicht genau genug dargestellt wird, denn da die Funktion streckenweise gleich 0 ist und mit scharfem Knick einsetzt, so ist eine große Zahl Kosinusglieder nötig. Es wurde daher die erweiterte Berechnung aus 24 äquidistanten Ordinaten vorgenommen, wobei man 12 Kosinusglieder erhält. Da die Koeffizienten mit den Indizes 7 bis 12 für die Funktion Φ_n aber schon praktisch 0 werden, so spielen die entsprechenden Koeffizienten von $F\sin\vartheta$ für das Endresultat auch keine Rolle, und man braucht also nur die sieben ersten Koeffizienten hinzuschreiben. Diese Koeffizienten gelten nun allgemein für jeden Stoß; man bestimmt sie zweckmäßig für sechs äquidistante φ-Werte zwischen 0 und π, dann erhält man aus $\Phi_n(\vartheta)$ ebensoviel äquidistante Ordinaten von Φ_{n+1}, d. h. also 12 Ordinaten zwischen 0 und 2π, aus denen man in derselben Weise die Fourierkoeffizienten von Φ_{n+1} berechnet. Diese werden wieder mit den Koeffizienten von $F(\varphi, \vartheta)\sin\vartheta$ multipliziert und addiert, was die Ordinaten von Φ_{n+2} ergibt, usw.

Das Verfahren wurde zunächst auf die Ordinaten von Φ_2 angewendet und dadurch die Verteilung Φ_3 berechnet, die noch mit den direkt berechneten Integralen verglichen werden konnte. Es ergab sich gute Übereinstimmung. Dann wurden in derselben Weise Φ_4 und Φ_5 berechnet. Im

ganzen ergaben sich die folgenden Werte, von denen die für Φ_1 und Φ_2 nach den in Abschnitt I und II gegebenen Formeln berechnet sind.

	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5
0^0	0,637	0,365	0,251	0,210	0,184
30	0,414	0,284	0,214	0,197	0,173
60	0,080	$0,130_5$	0,131	0,152	$0,138_5$
90	0	0,031	0,055	0,085	$0,089_5$
120	0	$0,002_7$	0,015	$0,030_6$	$0,046_5$
150	0	$0,000_3$	$0,002_7$	0,010	$0,021_7$
180	0	0	$0,000_6$	$0,005_7$	0,014

Fig. 3 zeigt die fünf Verteilungskurven in Polarkoordinaten. Bestimmt man für alle fünf Verteilungen den nach rückwärts gehenden Betrag durch graphische Integration, so erhält man für

	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5
etwa	0	4,3	12	20	26 %

Fig. 4 zeigt diese Werte als Kurve aufgetragen, woraus man noch für einige weitere Stöße mit einiger Sicherheit extrapolieren kann. Die

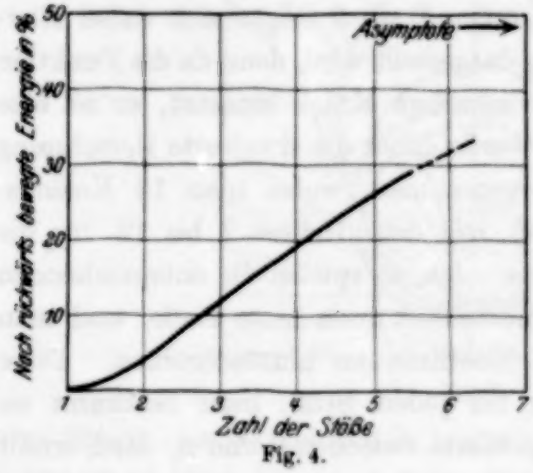


Fig. 4.

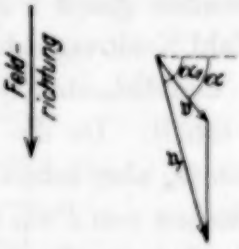


Fig. 5.

Kurve muß sich für große Stoßzahlen asymptotisch der 50%-Linie anschmiegen.

V. Berücksichtigung der Wirkung des Feldes auf die Ionen zwischen den Stößen. Bei der bisherigen Rechnung wurde nur diejenige Energie berücksichtigt, die die Ionen vor dem ersten Stoß besitzen. Da aber, wie schon in der Einleitung erwähnt, der Hauptteil der Energie erst kurz vor der Kathode umgesetzt wird, so ist es wesentlich, die zwischen den Stößen von den Ionen neu aufgenommene Energie mit

zu berücksichtigen. Genau genommen hätte dies in der Form zu geschehen, daß aus jeder Verteilung $\Phi_n(\varphi)$ eine andere, $\Phi'_n(\varphi)$, abzuleiten wäre, die durch vektorielle Addition eines dem Felde parallelen Geschwindigkeitsvektors entsteht. Da die genaue Durchrechnung dann aber sehr kompliziert wird, so wurde statt dessen untersucht, ob man nicht das durch die Feldwirkung nach vorn umgelenkte Ion ersetzen kann durch 1. ein Ion mit der alten Geschwindigkeit und 2. ein Zusatzion mit einer solchen feldparallelen Geschwindigkeit, daß seine Energie dem Energiezuwachs des wirklichen Ions gleich ist. Es ist klar, daß die beiden Ersatzionen nach einmaligem Stoß eine andere Energieverteilung ergeben als das umgelenkte Ion. Falls es sich aber zeigt, daß durch die Ersetzung der nach rückwärts gehende Teil der Energie sich vergrößert, so sind wir sicher, daß wir durch Einführung der Ersatzionen in die gesamte Verteilungsrechnung den zur Kathode gelangenden Energiebestandteil immer noch zu klein erhalten. Dieser Nachweis läßt sich nun in der Tat führen. Es sei v der Geschwindigkeitsvektor des noch nicht umgelenkten Ions, v_1 der des umgelenkten (Fig. 5). Da das Zusatzion eine Geschwindigkeit parallel zum Felde hat, liefert es nach dem Stoß keinen Beitrag zu der nach rückwärts gehenden Energie. Es fragt sich also nur, ob der rückwärtige Anteil bei dem Vektor v größer ist oder bei dem Vektor v_1. Wir berechnen zunächst den innerhalb der Zeichenebene senkrecht zur Feldrichtung abfließenden Energiebetrag. Dieser ist nach Abschnitt I proportional $v^2 \cos^3 \alpha$, wenn α der Winkel zwischen dem Vektor v und der betrachteten Querrichtung ist. Nun ist, wie aus Fig. 5 ersichtlich, $v \cos \alpha = v_1 \cos \alpha_1$, folglich $v_1^2 \cos^3 \alpha_1 = v^2 \cos^3 \alpha \cdot \dfrac{\cos \alpha_1}{\cos \alpha} < v^2 \cos^3 \alpha$, da $\alpha_1 > \alpha$. Für die weiter nach rückwärts gerichteten Energiebeträge wird erst recht der auf den Vektor v_1 bezügliche kleiner sein als der des Vektors v, da der erstere schon in der zu v_1 senkrechten Richtung 0 sein muß, während der letztere noch bis zu der weiter rückwärts gelegenen Richtung senkrecht zu v endliche Werte hat. Dasselbe gilt, wie man leicht sieht, auch für die entsprechenden Integrale über die ganzen zur rückwärtigen Halbkugel gehörigen Kugelzweiecke. Damit ist gezeigt, daß die Ersetzung des wirklichen, in der Richtung v_1 bewegten Ions durch ein Ion mit der alten, nicht umgelenkten Geschwindigkeit und ein direkt nach vorn bewegtes Ion die nach vorwärts gelangende Energie zu klein erscheinen läßt.

Die Verteilung der Energie im ganzen ergibt sich nun mit Hilfe dieser Ersatzvorstellung wie folgt. Die vor dem ersten Stoß aufgenommene Energie verteilt sich durch den ersten Stoß zur Hälfte auf Moleküle, zur

Hälfte auf Ionen, nimmt unverändert an sämtlichen weiteren Stößen teil und hat also nach n Stößen die oben berechnete Verteilung Φ_n. Zwischen dem ersten und zweiten Stoß wird neue Energie aufgenommen, die gemäß unserer Ersatzvorstellung zunächst vollständig in der Feldrichtung liegt. Diese macht im ganzen nur $n-1$ Stöße durch und ist daher am Schluß nach der Funktion Φ_{n-1} verteilt. Die zwischen dem zweiten und dritten Stoß aufgenommene Energie verteilt sich ebenso nach Φ_{n-2} usw. Nun sind aber die zwischen den letzten Stößen aufgenommenen Energiebeträge wegen der Unhomogenität des Feldes die größten. Für eine überschlägliche Berechnung der nach vorwärts gerichteten Energie fängt man daher am besten bei den letzten Stößen an.

Ist die Zunahme des Feldes nach der Kathode zu linear, so bilden die während der Durchlaufung der einzelnen Ionenweglängen aufgenommenen Energiebeträge eine arithmetische Reihe. Legen wir z. B. für den ganzen Dunkelraum die Zahl von 15 Ionenweglängen zugrunde, so berechnen sich demnach diese Beträge von der Kathode an, ausgedrückt in Bruchteilen der Gesamtenergie des Kathodenfalles, zu

$$\tfrac{1}{8}\cdot 1, \quad \tfrac{1}{8}\cdot\tfrac{14}{15}, \quad \tfrac{1}{8}\cdot\tfrac{13}{15}, \quad \tfrac{1}{8}\cdot\tfrac{12}{15} \text{ usw.}$$

Davon geht der nach dem letzten Stoß aufgenommene Teil voll zur Kathode, der zwischen dem vorletzten und letzten Stoß aufgenommene ebenfalls, da nach nur einem Stoß noch kein rückwärtiger Bestandteil vorhanden ist (vgl. die Tabelle auf S. 180). Von dem Teile, der zwischen dem dritt- und zweitletzten Stoß aufgenommen wird, gehen bereits 4,3% zurück, also nur 95,7% nach vorn, von dem nächsten Teile 88% usw.

Es ergibt sich demnach für die genannte nach dem letzten Stoß nach vorn gelangende Energie die Summe

$$\frac{E}{8}\left(1+\frac{14}{15}+\frac{13}{15}\cdot 0{,}957+\frac{12}{15}\cdot 0{,}88+\frac{11}{15}\cdot 0{,}80+\frac{10}{15}\cdot 0{,}74+\cdots\right)$$

$$=\frac{E}{8}(1+0{,}934+0{,}83+0{,}704+0{,}586+0{,}494+\cdots)=0{,}57.$$

Extrapoliert man die auf S. 180 gegebene Reihe gemäß Fig. 4 noch für zwei oder drei Glieder sinngemäß, so kommt man auf etwa 0,7, d. h. bei einer Fallraumdicke von 15 Ionenweglängen gelangen von der gesamten Kathodenfallenergie mehr als 70% direkt zur Kathode, es werden demnach weniger als 30% zur Temperaturerhöhung des Gases verwendet.

Nach Seeliger beträgt beim normalen Kathodenfall die Zahl der freien Ionenweglängen im Fallraum je nach der Gasart 25 bis 120. Beim normalen Kathodenfall ist aber die Erwärmung ohnehin gering, da die

Gesamtenergie des Fallraums wegen des geringen Kathodenfalles nicht groß ist. Viel wichtiger ist die Frage der Gaserwärmung beim anomalen Kathodenfall. Bei diesem nimmt die Fallraumdicke bis auf etwa $\frac{1}{4}$ der normalen Fallraumdicke ab und bleibt dann bei weiter steigendem Kathodenfall angenähert konstant. Der Fallraum enthält also je nach der Gasart 6 bis 30 Ionenweglängen. Es wurde daher die obige überschlägliche Berechnung der unmittelbar zur Kathode gelangenden Energie noch für die folgenden Anzahlen von Ionenweglängen pro Fallraumdicke durchgeführt.

Zahl der Ionenweglängen	Zur Kathode gelangender Energiebruchteil
6	$> 94\,\%$
10	> 80
15	> 70
30	> 55

Die letzte dieser Zahlen ist allerdings recht ungenau, da für so hohe Weglängenzahlen zu viel extrapolierte Glieder benutzt werden müssen, doch ist das Zeichen $>$ jedenfalls berechtigt.

Zusammenfassung.

1. Denkt man sich den Molekülstoß als elastischen Stoß harter Kugeln, so ist die Richtungsverteilung der kinetischen Energie einseitig gestoßener Moleküle $2/\pi \cos^3 \varphi$ ($\varphi =$ Winkel gegen die ursprüngliche Bewegungsrichtung des stoßenden Ions).

2. Stoßen die nach dieser Verteilung durcheinanderfliegenden Moleküle ein zweites Mal, so läßt sich auch dann die Energieverteilung berechnen. Bei einem dritten Stoß läßt sich die Formel dagegen nicht mehr in geschlossener Form auswerten.

3. Aus einer gegebenen Energieverteilung $\Phi_n(\varphi)$ läßt sich die Verteilung $\Phi_{n+1}(\varphi)$ nach einem weiteren Stoß in Form eines Integrals $\int_0^\pi F(\vartheta, \varphi)\, \Phi_n(\vartheta)\, d\vartheta$ angegeben. Kennt man die Fourierkoeffizienten $a_0 \ldots a_k$ der F für bestimmte φ-Werte und die Koeffizienten $A_0 \ldots A_k$ von Φ_n, so wird demnach $\Phi_{n+1} = \frac{\pi}{2}\left((2\, a_0 A_0 + \sum_1^k a_k A_k\right)$. Auf diese Weise wurde die Verteilung bis zum fünften Stoß berechnet.

4. Da die stoßenden Ionen zwischen je zwei Stößen der richtenden Wirkung des Feldes unterliegen, kommt nach jedem Stoß ein neuer Energiebetrag hinzu. Es wird gezeigt, daß man den vorwärts gerichteten Teil

jedenfalls zu klein erhält, wenn man diesen Betrag wie die Energie eines neuentstandenen, genau nach vorwärts fliegenden Ions behandelt.

5. Für ein linear zunehmendes Feld kann man die Größe der innerhalb jeder Ionenweglänge aus dem Felde aufgenommenen Energie berechnen. Dadurch und mit Hilfe der Vorstellung nach 4. ergibt sich für jeden Fallraum je nach der Zahl der Ionenweglängen eine untere Grenze für den Bruchteil der Gesamtenergie, der nach vorn (zur Kathode) gelangt und der daher für die Erwärmung des Gases ausscheidet.

Herrn Professor Güntherschulze, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, möchte ich hierfür und für sein freundliches Interesse daran bestens danken.

Struktur und Leuchtfähigkeit von festem Kohlenoxyd.

Von **L. Vegard** zu Oslo.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1930.)

Die Analyse der Kristallstruktur von festem CO ist durchgeführt. Kohlenoxyd und α-Stickstoff besitzen Strukturen, die sowohl in bezug auf Raumgruppe, Gitterdimensionen und Zentralabstand der Atome der molekularen Elemente beinahe identisch sind. Trotzdem unterscheiden sich die beiden Stoffe außerordentlich in bezug auf Leuchtfähigkeit, indem festes CO nur zum äußerst schwachen Leuchten angeregt wird und kein Nachleuchten zeigt. Für die Dichte des festen CO ergibt sich 1,0288.

§ 1. In einer neulich veröffentlichten Arbeit* habe ich die Bestimmung der Kristallstruktur der α-Form des festen Stickstoffs beschrieben. Die Durchführung der Strukturanalyse war deshalb von besonderem Interesse, weil diese Modifikation des festen Stickstoffs die ausgeprägte Leuchtfähigkeit besitzt. In der Tat hat die gefundene Kristallstruktur viel zu der Aufklärung der Leuchtvorgänge beigetragen.

Fester α-Stickstoff kristallisiert kubisch nach der Raumgruppe T^4 und zeigt eine ausgeprägte Molekularstruktur.

Der Abstand der Mittelpunkte der beiden Atome eines molekularen Elements beträgt 1,065 Å und ist annähernd gleich demjenigen des freien Moleküls im Gaszustande.

Die früher beschriebenen Schwingungsserien und Seriensysteme sind einfach durch Zustandsänderungen eines molekularen Elements erklärt, indem sowohl die Elektronen- als die Schwingungsenergie der Atome des molekularen Elements sich bei dem Emissionssprung ändern.

Hierdurch erklärt sich die vorhandene Ähnlichkeit zwischen den Schwingungstermen für festen und gasförmigen Stickstoff und auch die Tatsache, daß die aus dem Grundterm des ε-Systems berechnete Trennungsenergie (11,3 Volt) annähernd identisch mit derjenigen (11,6 Volt), die für gasförmige Stickstoffmoleküle gefunden ist, herauskommt.

Weiter hat die gefundene Kristallstruktur die beobachtete Multiplizität der Atomschwingungsspektren aufklären können und dadurch einen neuen Spektraltypus klargestellt**.

---

* L. Vegard, Die Struktur derjenigen Form von festem Stickstoff, die unterhalb 35,5° K stabil ist, ZS. f. Phys. **58**, 497, 1929; Det Norske Vid. Akad. Avh. I, No. 11, 1929.

** L. Vegard, Naturwissenschaften **18**, 67, 1930; Nature, 4. Jan. 1930.

Fig. 1a.

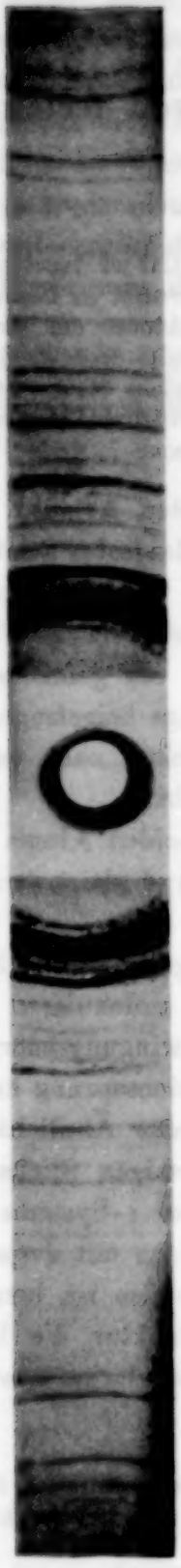


Fig. 1b.

Bei der Emission dieser Spektren wird die Frequenz durch die folgenden drei Ursachen beeinflußt:

1. Änderung des Elektronenzustandes.

2. Änderung der Schwingungsenergie der Atome eines molekularen Elements.

3. Änderung der Schwingungsenergie der molekularen Elemente im Kristallgitter.

Obwohl die gefundene Kristallstruktur des α-Stickstoffs viel zu der Aufklärung der auftretenden Spektraltypen, die für diese Form charakteristisch sind, beigetragen hat, so bleibt noch die Frage offen, warum diese Form ein so ausgesprochenes und eigenartiges Leuchtvermögen besitzt.

Um einen Beitrag zu der Lösung dieser Frage zu geben, haben wir das feste Kohlenoxyd näher untersucht, sowohl in bezug auf Kristallstruktur als Leuchtfähigkeit.

Bekanntlich hat das CO-Molekül viel Ähnlichkeit mit dem N_2-Molekül. Diese Ähnlichkeit zeigt sich in einer Reihe von physikalischen und chemischen Eigenschaften und kommt besonders klar zum Vorschein in der durchgeführten Analogie, welche zwischen den für die Bandenspektren charakteristischen Elektronentermen besteht.

Diese enge Beziehung erklärt sich bekanntlich durch die Tatsache, daß die Gesamtzahl der äußeren Elektronen für das CO- und das N_2-Molekül gleich ist.

Man könnte demnach erwarten, daß auch in festem Zustand die beiden Substanzen sowohl in bezug auf Kristallstruktur als Leuchtfähigkeit eine ausgeprägte Ähnlichkeit aufweisen würden.

Die Versuche wurden im Physikalischen Institut in Oslo ausgeführt, wo eine Anlage für die Herstellung von flüssiger Luft und flüssigem Wasserstoff mir zur Verfügung steht.

§ 2. Die Kristallstrukturbestimmung. Die verwendete Apparatur war praktisch dieselbe, wie sie für die Untersuchungen über die Struktur des α-Stickstoffs verwendet wurde, und ich darf hier nur auf die früher veröffentlichte Beschreibung hinweisen *.

In der Fig. 1 a ist ein Pulverdiagramm von CO wiedergegeben. Darunter ist in Fig. 1 b zum Vergleich ein ähnlich aufgenommenes Diagramm von α-Stickstoff reproduziert worden.

Ein Blick auf die beiden Röntgendiagramme zeigt uns sofort, daß sie sowohl in bezug auf vorhandene Linien als Intensitätsverteilung so ähnlich sind, daß man glauben könnte, daß sie von derselben Substanz herrühren.

Mit unserer Kenntnis von der Struktur von α-Stickstoff war die Bestimmung für CO eine recht einfache Aufgabe. Die Struktur gehört der Raumgruppe T^4 an. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle CO, die auf den vier für die Raumgruppe charakteristischen trigonalen Achsen liegen.

Die Lage jeder Atomsorte ist durch einen Parameter bestimmt. Benutzen wir Winkelparameter, so sind die Koordinaten für die O-Atome:

$$(\alpha, \alpha, \alpha);\ (\alpha+\pi, \pi-\alpha, -\alpha);\ (-\alpha, \alpha+\pi, \pi-\alpha);\ (\pi-\alpha, -\alpha, \pi+\alpha). \quad (1)$$

Für die C-Atome bekommt man die Koordinate, wenn man α mit β vertauscht.

Die Berechnung der Intensitäten geschieht nach der Formel

$$\left.\begin{aligned} J &= (S_{\mathrm{I}}^2 + S_{\mathrm{II}}^2)\,\frac{v}{\sin^2\varphi}\,\frac{1+\cos^2 2\varphi}{2}, \\ \text{wo}\qquad S_{\mathrm{I}} &= \sum_m F\cos 2\pi\,(x_m h + y_m k + z_m l), \\ S_{\mathrm{II}} &= \sum_m F\sin 2\pi\,(x_m h + y_m k + z_m l). \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Für O haben wir $F = 8$ und für C haben wir $F = 6$ gesetzt.

Die Ausmessung und Identifizierung der Linien ergaben für die Seitenlänge des Elementarwürfels

$$a = 5{,}63\ \text{Å}.$$

Dieser Wert ist um nur $^3/_{100}$ Å kleiner als derjenige für α-Stickstoff.

* L. Vegard, ZS. f. Phys. 58, 497, 1929.

CO. $a = 5{,}63$ Å.

$\sin^2\varphi \cdot 10^4$	$\frac{4a^2}{\lambda^2}\sin^2\varphi$	$\sum h^2$	$h_1\,h_2\,h_3$	J cal	J beob.
871	2,97	3	1 1 1	146	140
1176	4,00	4	2 0 0	80	80
1469	5,01	5	2 1 0	18	25
1774	6,02	6	2 1 1	15	25
2362	8,02	8	2 2 0	44	50
2650	9,03	9	2 2 1	5	10
3241	11,01	11	3 1 1	28	40
3532	11,99	12	2 2 2	10,5	15
3810	12,97	13	3 2 0	15	30
4138	14,01	14	3 2 1	26	50
5044	17,10	17	4 1 0	16	35
5325	18,08	18	3 3 0 4 1 1	7	10
5654	19,09	19	3 3 1	7	7
6218	21,10	21	4 2 1	4	5
6520	22,12	22	3 3 2	2,5	6
7073	24,05	24	4 2 2	3	5
7398	25,07	25	4 3 0	18	30
7672	26,06	26	4 3 1 5 1 0	35	50
7978	27,05	27	5 1 1	4	5
8573	29,08	29	4 3 2 5 2 0	35	60
8847	30,05	30	5 2 1	18	30
—	—	—	1 1 0	2.0	0
—	—	—	3 1 0	3	0
—	—	—	4 0 0	0,5	0
—	—	—	4 2 0	2	0

Die erste Spalte der Tabelle enthält die aus dem Film entnommenen Werte von $\sin^2\varphi$. Die zweite Spalte enthält die Werte von $\frac{4a^2}{\lambda^2}\sin^2\varphi$, welche bei richtiger Deutung mit den Werten von $\sum h^2$ in der dritten Spalte übereinstimmen sollten. Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, sehr gut. Die vierte Spalte gibt die Millerschen Indizes.

Für die Parameter berechnen sich die Werte

$$\alpha = 24^0,$$
$$\beta = -15^0.$$

Hieraus ergibt sich für den Zentralabstand der Atome C und O in einem molekularen Element

$$C - O = \frac{a\sqrt{3}}{360}(\alpha - \beta) = 1{,}065\,\text{Å},$$

d. h. man bekommt genau denselben Zentralabstand wie für das molekulare Element von α-Stickstoff.

Unter Verwendung dieser Parameterwerte liefert die Gleichung (2) die in der fünften Spalte gegebenen relativen Intensitäten.

Die letzte Spalte endlich enthält die aus dem Film geschätzten Intensitäten, und man sieht, daß die berechneten Intensitäten den typischen Verlauf der beobachteten Intensitätsvariation in befriedigender Weise wiedergeben.

Unten in der Tabelle sind die berechneten Intensitäten für vier Netzebenen angegeben, für welche man keine Linien auf dem Film beobachtet hat. Sämtliche berechneten Intensitäten sind aber in der Tat so klein, daß man das Auftreten der Linien auch nicht hätte erwarten können.

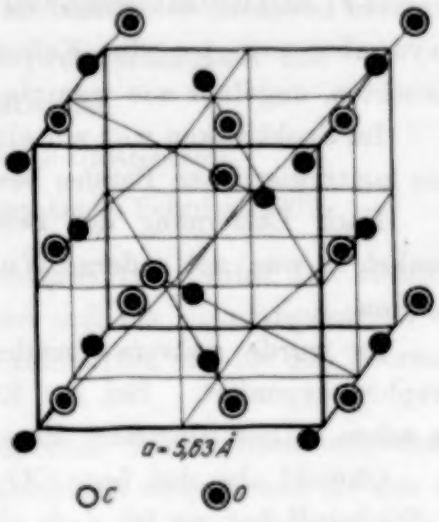


Fig. 2.

Sowohl für CO als auch für N_2 entspricht die Strukturbestimmung ziemlich genau derselben Temperatur, die ungefähr mit derjenigen des flüssigen Wasserstoffs identisch ist. Unter diesen Umständen haben also Kohlenoxyd und Stickstoff Strukturen, die sowohl in bezug auf Raumgruppe, Gitterdimensionen, Lage der molekularen Elemente und Zentralabstand der Atome eines molekularen Elements beinahe identisch sind.

Die Anordnung der Atome im CO-Gitter ist in der Fig. 2 illustriert.

Aus der gefundenen Struktur von CO kann man die Dichte nach der Formel

$$\varrho = \frac{4 \cdot M}{N a^3}$$

berechnen. Setzen wir $M = 28$, $N = 60{,}62 \cdot 10^{22}$ und für (a) den gefundenen Wert $5{,}63 \cdot 10^{-8}$ cm, so ergibt sich

$$\varrho = 1{,}0288.$$

Dieser Wert entspricht einer Temperatur, die annähernd derjenigen des flüssigen Wasserstoffs gleich ist.

§ 3. Leuchtfähigkeit von CO. Mit der bei den Anregungsversuchen von festen Gasen benutzten Versuchsanordnung* wurde die Leuchtfähigkeit von festem CO bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs untersucht.

* Siehe Comm. Leiden Nr. 175, 1925; Nr. 183, 1926.

Als Strahlungsquelle für die Anregung wurden Wehnelt-Kathodenstrahlen bei Spannungen zwischen 1000 bis 3000 Volt verwendet.

Wäre α-Stickstoff mit Strahlen dieser Geschwindigkeit und von der verwendeten hohen Intensität angeregt worden, würde man ein sehr intensives Leuchten bekommen haben. Auf der Schicht von festem Kohlenoxyd aber erregten die Kathodenstrahlen nur ein äußerst schwaches Leuchten, ungefähr wie man sie am festen Sauerstoff und NH_3 beobachtet.

Im Spektroskop war nur ein äußerst schwaches Leuchten, anscheinend aus kontinuierlichen Banden bestehend, zu bemerken.

Nach Entfernung der Bestrahlung erschien die CO-Schicht ganz dunkel, es war, mit anderen Worten, keine Spur von Nachleuchten zu bemerken.

Es wurde mehrere Stunden mit einem sehr lichtstarken Spektrographen exponiert. Bei der Entwicklung der Platten aber war nichts zu sehen. Dies illustriert die geringe Stärke des Leuchtens.

Obwohl also das feste CO fast genau dieselbe Kristallstruktur wie α-Stickstoff hat, so ist doch die Leuchtfähigkeit äußerst gering. Die große Erregbarkeit von α-Stickstoff und die große Mannigfaltigkeit von Linien und Banden, die emittiert werden, können also nicht allein auf der Kristallstruktur beruhen, und es hilft auch nicht, daß die äußere Elektronenhülle der Moleküle ähnlich gebaut ist.

Dies Ergebnis bedeutet gewiß nicht, daß die Kristallstruktur keine Rolle spielt, sondern nur, daß auch andere noch nicht klargestellte Bedingungen für die hohe Erregbarkeit notwendig sind.

Bei der Durchführung dieser Untersuchungen haben mich die Herren S. Stensholt, S. Vedö und Alf Maurstad in vorzüglicher Weise unterstützt, und ich möchte hierdurch meinen besten Dank dafür zum Ausdruck bringen.

Oslo, Physikalisches Institut.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. VII.

Die Übergangskurven zur Supraleitfähigkeit für Tantal und Thorium.

Von **W. Meissner** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1930.)

Über die Auffindung der Supraleitfähigkeit von Tantal und Thorium wurde bereits kurz berichtet*. Inzwischen sind die Übergangskurven zur Supraleitfähigkeit für drei verschiedene Tantalsorten und für den Thorium-Einkristall genauer bestimmt worden.

1. Tantal. Es wurden vier verschiedene Tantalsorten untersucht. Zwei von ihnen, Ta 1 und Ta 2, sind Glühlampen entnommen, die aus der Zeit vor dem Kriege stammten und beide längere Zeit gebrannt hatten. Beide Sorten wurden ohne jede weitere Behandlung verwendet; sie hatten eine Drahtstärke von ungefähr 0,05 mm. Die dritte Tantalprobe, ein Draht von etwa 0,5 mm Durchmesser (Ta 3), verdanke ich der Freundlichkeit der Osram-Gesellschaft. Dieser Draht, der äußerlich stark oxydiert aussah, wurde geätzt und kurze Zeit elektrisch auf Rotglut erhitzt. Nach einer röntgenspektrographischen Analyse, die von den Herren Noddack und Beuthe freundlicherweise vorgenommen wurde, enthält Ta 3 etwa 0,1% Arsen, 0,2% Niob sowie wahrscheinlich Eisenoxyd sowie andere Oxyde. Diese Tantalsorte rührt offenbar aus einer Zeit her, wo die Reindarstellung des Tantals noch nicht gelungen war. Die vierte Tantalprobe Ta 4 wurde kürzlich von Siemens & Halske hergestellt und ist mir durch freundliche Vermittlung von Herrn Dr. Holm vom Forschungslaboratorium der Siemens-Werke zur Verfügung gestellt worden. Es soll sich bei ihr um ein ganz besonders reines Tantal handeln. Dies bestätigte sich bei der röntgenspektrographischen Analyse, bei der die Herren Noddack und Beuthe außer Spuren von Eisen keine Verunreinigungen feststellen konnten. Der Draht hat 1,5 mm Durchmesser und wurde aus Pulver durch Hämmern und Sintern gewonnen. Er ist von der Firma außerdem längere Zeit bei etwa 2700° C geglüht. Infolgedessen wurde eine Nachbehandlung nicht vorgenommen. Nach Angabe der Firma erscheint es nicht ausgeschlossen,

* W. Meissner, Phys. ZS. **29**, 897, 1928; Naturwissensch. **17**, 390, 1929.

Tabelle 1. Widerstand von Tantal.

		Ta 1		Ta 2		Ta 3	Ta 4
Herkunft		aus Glühlampe		aus Glühlampe		Osram-Ges.	Siemens & Halske
Verunreinigungen		?		?		0,1 % As 0,2 % Nb Oxyde	sehr gering etwas Fe
Behandlung . . .		längere Zeit als Lampe benutzt		längere Zeit als Lampe benutzt		geätzt kurze Zeit auf Rotglut	aus Pulver gewonnen durch Hämmern und Sintern. Geglüht bei 2800° C
Länge		51 mm		53 mm		52 mm	45,5 mm
Dicke		0,045 mm Durchmesser		0,05 mm Durchmesser		0,5 mm Durchm.	1,5 mm Durchm.
He-Dampfdruck mm Hg	Temperatur °abs.	$R/R_0 = r$		$R/R_0 = r$		$R/R_0 = r$	$R/R_0 = r$
—	273,20	1		1		1	1
—	88,31	—		0,2511		—	—
—	85,63	—		—		—	0,3147
—	85,20	—		—		0,3715	—
—	78,24	0,2278		—		—	—
—	78,01	—		—		—	0,2817
—	77,80	—		—		0,3438	—
—	77,74	0,2257		—		—	—
—	77,62	—		0,2037		—	0,0594
—	20,45	—		—		—	—
—	20,44	0,0399		0,0140		—	—
—	20,42	0,0399		—		—	—
—	20,41	—		—		0,1719	—
		bei Stromdichte		bei Stromdichte		bei Stromdichte	bei Stromdichte
		12 A/mm²	1,2 A/mm²	10 A/mm²	1,2 A/mm²	4,5 A/mm²	1,4 A/mm²
982,1	4,49	$35,3 \cdot 10^{-3}$	$35,1 \cdot 10^{-3}$	$9,91 \cdot 10^{-3}$	$9,96 \cdot 10^{-3}$	—	—
971,5	$4,47_5$	35,2	—	9,94	—	—	—
966,9	4,47	—	—	9,92	—	—	—
951	4,45	—	—	—	—	—	$49,8 \cdot 10^{-3}$
934,7	4,43	—	—	$9,39 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
921,6	4,41	—	—	$8,95 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
916,2	4,40	$34,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	—
911,6	4,40	—	—	8,51	—	—	—
897	4,38	—	—	—	—	—	$49,8 \cdot 10^{-3}$
895,5	4,38	$18,64 \cdot 10^{-3}$	$12,5_5 \cdot 10^{-3}$	$7,27 \cdot 10^{-3}$	$6,20 \cdot 10^{-3}$	—	—
894	$4,37_5$	—	—	—	—	—	$10,8_4 \cdot 10^{-3}$
888,2	4,37	—	—	—	—	—	$7,2_3$
885,6	$4,36_5$	$10,02 \cdot 10^{-3}$	$8,28 \cdot 10^{-3}$	$5,98 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-3}$	—	$5,5_6$
885,0	$4,36_5$	—	—	—	—	—	$4,7_3$
883	4,36	—	—	—	—	—	$2,6_7$
881	4,36	—	—	—	—	—	$4,5_3$
873,3	4,35	—	—	—	—	—	$2,8_9$
872,8	4,35	$8,62 \cdot 10^{-3}$	$6,90 \cdot 10^{-3}$	$4,62 \cdot 10^{-3}$	$3,23 \cdot 10^{-3}$	—	—
839,8	4,33	7,38	5,08	3,04	2,75	—	—
850,0	4,32	—	—	—	—	—	$0,15_5 \cdot 10^{-3}$
838	$4,30_5$	—	—	—	—	—	0,00
829,9	4,29	$< 1 \cdot 10^{-7}$		$0,76 \cdot 10^{-3}$	$0,19 \cdot 10^{-3}$	—	—
761,6	4,20	$< 1 \cdot 10^{-7}$		$4 \cdot 10^{-6}$	—	$9,37 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
4,6	1,51	—		—		2,15	—
1,4	1,27	$< 1 \cdot 10^{-7}$		$< 1 \cdot 10^{-7}$		—	$< 1 \cdot 10^{-7}$
R_0 bei 273,20		3,62 Ω		4,11 Ω		$4,97 \cdot 10^{-2}$ Ω	$3,59 \cdot 10^{-3}$ Ω

daß beim Hämmern des Materials geringe Spuren Eisenoxyd in dasselbe hineingebracht wurden.

Strom- und Spannungsdrähte für die Messung mit dem Kompensationsapparat wurden nur angeklemmt. Alle vier Tantalproben wurden zwischen Glimmerscheiben montiert.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In ihr sind auch die Angaben über Herkunft, Verunreinigungen, Behandlung und Abmessungen eingetragen. R bedeutet den Widerstand bei der Meßtemperatur, R_0 den bei 0° C.

Aus Tabelle 1 ist zunächst ersichtlich, daß das unreine Tantal 3 vor dem Widerstandsabfall einen Restwiderstand von etwa 17% des Wertes

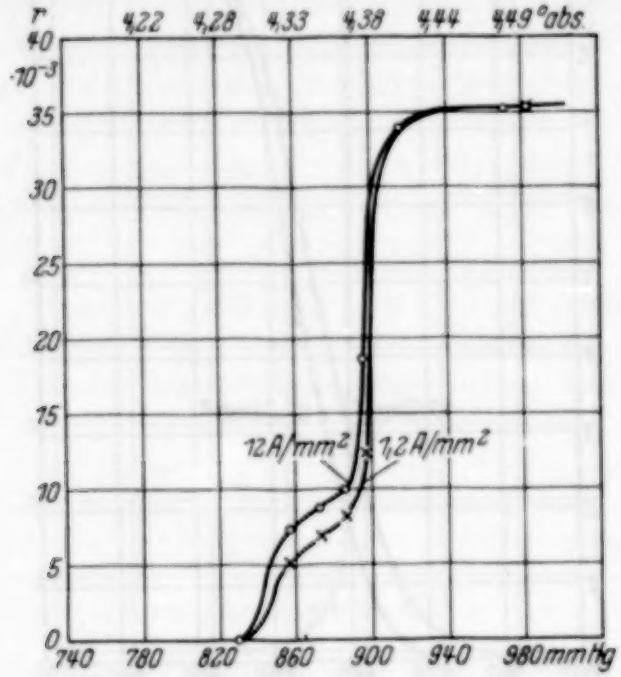


Fig. 1. Sprungpunkt von Tantal 1.

bei 0° C hat. Supraleitfähigkeit wurde an Tantal 3 nicht direkt beobachtet; der Widerstand sinkt aber zwischen 4,2 und 1,5° abs. auf weniger als den vierten Teil.

Vielleicht ist dies unreine Tantal ein sehr geeignetes Material für Widerstandsthermometer in tiefsten Temperaturen. Zur Entscheidung hierüber muß noch der genaue Verlauf der Widerstandstemperaturkurve und die Frage der Konstanz untersucht werden.

Von den drei anderen Tantalsorten, die sämtlich supraleitend werden, hat seltsamerweise das ganz reine Ta 4 den größten Restwiderstand bei 4,5°, nämlich 5% von R_0 gegenüber 3,5% bei Ta 1 und 1% bei Ta 2.

Vielleicht ist dies dadurch zu erklären, daß bei dem längeren Brennen der Glühlampen, denen Ta 1 und Ta 2 entnommen wurde, entweder die kleinen Verunreinigungen verdampften oder der Sinterungsprozeß weiter fortschritt.

Die Übergangskurven zur Supraleitfähigkeit für Ta 1, Ta 2 und Ta 4 sind in Fig. 1 bis 3 dargestellt, in denen $r = R/R_0$ als Funktion des Heliumdampfdruckes und der absoluten Temperatur eingetragen ist. Bei Tantal 1

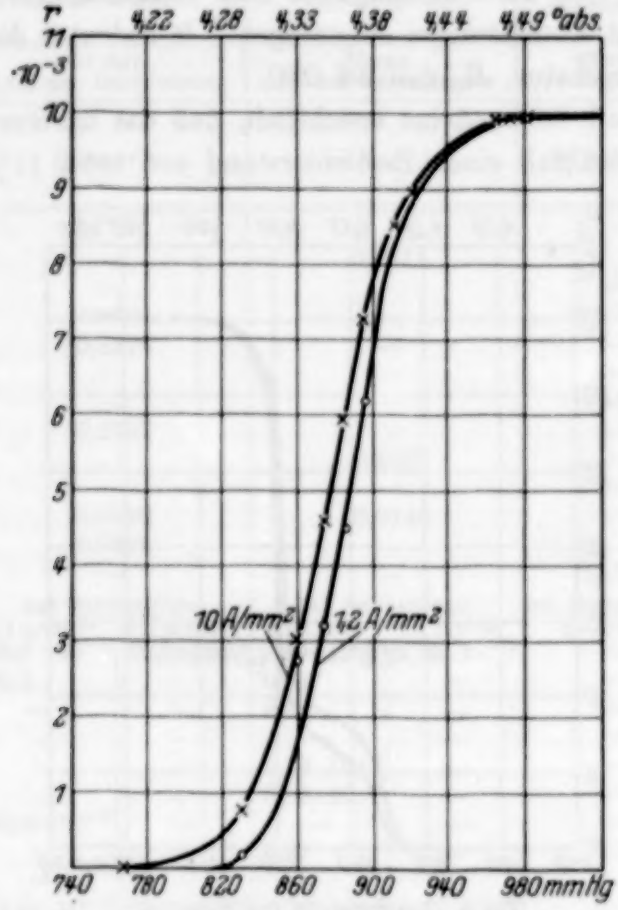


Fig. 2. Sprungpunkt von Tantal 2.

und Tantal 2 ist der Widerstandsabfall bei zwei verschiedenen Belastungsstromstärken bestimmt. Es ergaben sich dabei, wie aus Tabelle 1 und Fig. 1 und 2 zu ersehen ist, zwei verschieden gelegene Übergangskurven zur Supraleitfähigkeit in Übereinstimmung mit dem, was schon früher bei anderen Supraleitern im Leidener Laboratorium festgestellt wurde.

Bei Tantal 1 fällt der treppenförmige Verlauf der Übergangskurve auf, der bei Tantal 2 und bei Tantal 3 nicht vorhanden zu sein scheint. Schon in der in der ersten Mitteilung über die Supraleitfähigkeit von Tantal* enthaltenen

* W. Meissner, a. a. O.

vorläufigen Figur für die Übergangskurve von Tantal 1 ist ein Beobachtungspunkt eingetragen, der scheinbar zufolge eines Beobachtungsfehlers außerhalb der Kurve liegt. Die genauere Bestimmung der Kurve zeigt aber, daß damals nur die Kurve falsch, d. h. unter Fortlassung des treppenförmigen Absatzes gezeichnet wurde. Vielleicht ist der Kurvenverlauf bei Tantal 1 dadurch hervorgerufen, daß in dem längeren Draht ein kurzes

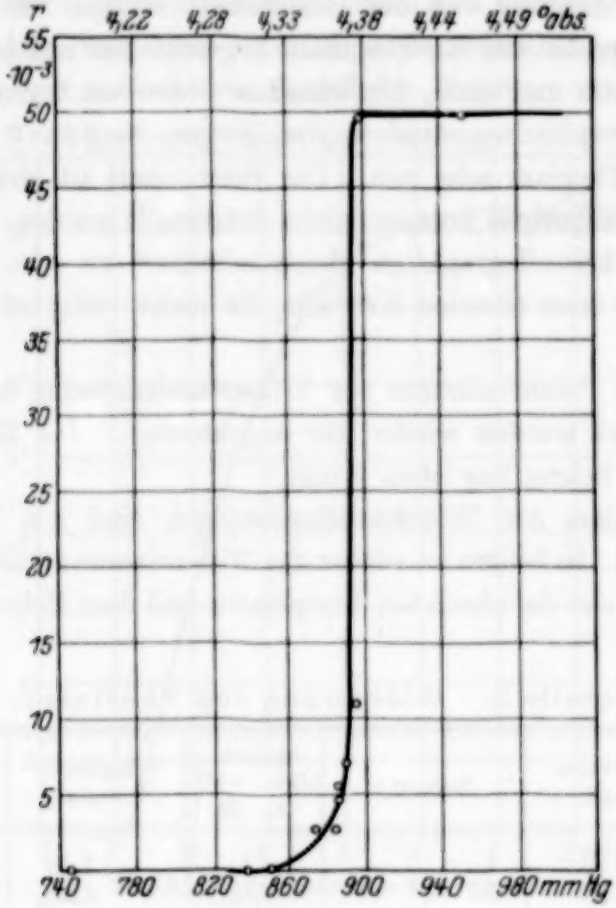


Fig. 3. Sprungpunkt von Tantal 4.

unreines oder erheblich dünneres Stück enthalten ist, das langsamer supraleitend wird als der übrige Teil des Drahtes.

Bei Ta 1 und besonders bei Ta 2 verläuft die Übergangskurve weniger steil, d. h. innerhalb eines größeren Temperaturintervalls als bei Ta 4, obwohl letzteres den größten Restwiderstand der drei Sorten hat und der Restwiderstand bei den meisten Supraleitern eine Verminderung der Steilheit der Übergangskurve hervorruft. Vielleicht beruht die geringere Steilheit der Kurven bei Ta 1 und 2 darauf, daß diese Proben im Gegensatz zu Ta 4 aus Draht von nur 0,05 mm Dicke bestehen. Aus Leidener Messungen*

* G. I. Sizoo und H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 180a, 1925.

ist bekannt, daß dünne Zinnfolien von weniger als 1 μ Dicke einen sehr flachen Verlauf der Übergangskurve aufweisen.

Bei allen drei Tantalproben, Ta 1, Ta 2, und Ta 4 liegt die Mitte der Übergangskurve bei nahezu derselben Temperatur, nämlich 4,35 bis 4,38° abs.

2. Thorium. Den Thorium-Einkristall, den ich bisher als einzige Thoriumprobe untersucht habe, verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Dr. I. H. de Boer von der Gesellschaft Philips. Er ist auf einer dünnen Wolframseele aus der Gasphase abgeschieden und hat eine Länge von etwa 12,5 mm und einen Durchmesser von etwa 3 mm. Nach einer röntgenspektrographischen Analyse der Herren Noddack und Beuthe ist das äußere Thorium sehr rein. Der Eisengehalt ist kleiner als 0,1%. Andere Verunreinigungen konnten nicht festgestellt werden. Das Thorium scheint überall kristallographisch gleich orientiert zu sein; aber auf der Oberfläche sieht man einzelne Kristalle, die nicht völlig miteinander verwachsen sind.

Strom- und Potentialdrähte zur Widerstandsmessung mit dem Kompensationsapparat wurden wieder nur angeklemmt. Die Entfernung der Potentialdrähte betrug nur etwa 3 mm.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind aus Tabelle 2 und Fig. 4 zu ersehen. In beiden ist wieder das Widerstandsverhältnis $r = R/R_0$ in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur und dem Heliumdampfdruck eingetragen.

Tabelle 2. Widerstand von Thorium 1.

Helium-Dampfdruck mm Hg	Temperatur °abs.	$R/R_0 = r$	Helium-Dampfdruck mm Hg	Temperatur °abs.	$R/R_0 = r$
	273,20	1	4,2	1,49	$13{,}6 \cdot 10^{-3}$
	86,16	0,2785	$4{,}1_5$	$1{,}48_5$	12,1
	77,94	0,2454	3,5	1,45	10,1
	20,44	0,0308	3,2	1,43	7,7
769,6	4,21	$17{,}1 \cdot 10^{-3}$	3,0	1,42	5,3
6,0	$1{,}56_5$	16,2	2,4	$1{,}36_5$	2,3
5,2	1,53	15,7	2,0	$1{,}33_5$	0,0
$5{,}0_5$	1,53	14,5	1,0	$1{,}22_5$	$< 7 \cdot 10^{-5}$
5,0	$1{,}52_5$	14,6		R_0 bei 273,20	$5{,}627 \cdot 10^{-5}$ Ω

Die Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit verläuft in einem Temperaturgebiet von etwa 0,2°, während bei manchen Supraleitern der Übergang zur Supraleitfähigkeit innerhalb weniger hundertstel Grad erfolgt. Die geringe Steilheit der Übergangskurve ist besonders auffällig, weil das Material nach der röntgenspektrographischen Analyse und auch nach dem geringen Restwiderstand von nur 0,017 R_0 recht rein ist.

Gerade die geringe Steilheit der Kurve legt die Frage nahe, ob das Auftreten der Supraleitfähigkeit wirklich dem Thorium zuzuschreiben ist oder einer, wenn auch sehr geringen Beimengung.

Die Wolframseele, auf welcher der Thoriumkristall abgeschieden ist, kann an sich die Supraleitfähigkeit nicht hervorrufen, da Wolfram bis herunter zu 1,1° abs. nicht supraleitend wird. Es käme also höchstens in Frage, daß an der Grenze Wolfram-Thorium sich eine supraleitende Legierung gebildet hat, was aber natürlich außerordentlich unwahrscheinlich ist. Auch mit dem radioaktiven Zerfall des Thoriums wird man das Auf-

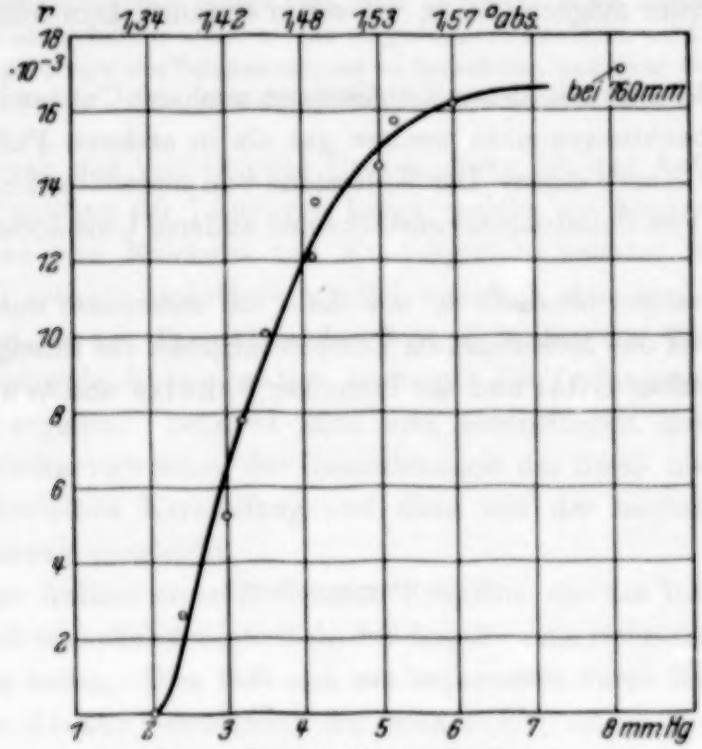


Fig. 4. Sprungpunkt von Thorium 1.

treten der Supraleitfähigkeit kaum in Verbindung bringen können, da die im Thorium enthaltenen Zerfallsprodukte noch nicht 10^{-9} von der Thoriummasse ausmachen können, Blei und Thallium sogar noch nicht 10^{-13} bzw. 10^{-16} von ihr.

Schließlich wäre eventuell daran zu denken, daß die auf dem Thorium vorhandene Oxydhaut der Supraleiter sein könnte, in welchem Falle die wenig steile Übergangskurve wegen der geringen Dicke der supraleitenden Schicht verständlich wäre. So unwahrscheinlich diese Annahme sein mag: eine sichere Entscheidung kann nur die Untersuchung des Oxydes selber bringen, da man ja nach dem Auffinden der Supraleitfähigkeit von CuS weiß, daß auch Verbindungen supraleitend werden können.

Vielleicht hängt der wenig steile Abfall mit der Eigentümlichkeit zusammen, die andere, dem Thorium nahestehende Elemente, wie Cer, zeigen, bei denen, wenn man nicht sehr gute Einkristalle hat, der normale Abfall des Widerstandes durch Übergangswiderstände zwischen den einzelnen Kristallen verlangsamt, oder sogar in Widerstandszunahme (Silicium, Titan) verwandelt wird. Daß solche Übergangswiderstände zwischen sich berührenden Supraleitern verschwinden, aber auf einer sehr wenig steilen Übergangskurve, zeigen noch nicht veröffentlichte Versuche von R. Holm und dem Verfasser. Übergangswiderstände erscheinen bei dem untersuchten Thorium möglich, da es, wie schon erwähnt, kein fehlerloser Einkristall ist.

Vielleicht hängt mit diesen Verhältnissen auch der Umstand zusammen, daß die Beobachtungspunkte weniger gut als in anderen Fällen auf ein- und derselben Kurve liegen: Der Widerstand von supraleitenden Kontakten ist sehr stark von Belastungsstromstärke und anderen Umständen abhängig.

Die Messungen oberhalb 20° abs. habe ich zusammen mit Dr. Voigt ausgeführt. Bei den Messungen im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums leisteten Ingenieur Giloi und die Techniker Schulze und Wacker Hilfe.

Über eine einfache Eigenfunktion für den Grundzustand des Li-Atoms und der Ionen mit drei Elektronen.

Von **Victor Guillemin jr.** und **Clarence Zener** in Leipzig.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1930.)

Ausgehend von einer Funktion, welche für große Abstände vom Kern das richtige asymptotische Verhalten hat, wird eine einfache Eigenfunktion für die lithiumartigen Ionen aufgestellt, in welcher einige Parameter auftreten, deren Werte mittels einer Variationsmethode gefunden werden. Die so gewonnene Funktion wird dazu benutzt, die Abtrennungsenergie des Valenzelektrons zu berechnen, und zwar für die Reihe Li bis C^{+++}. Für Li ergibt sich 5,32 Volt; der beobachtete Wert ist 5,37 Volt.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist das Aufstellen einer geeigneten Funktion der Li-artigen Ionen, welche als Ausgangspunkt für das Berechnen von Molekeln und Kristallgittern benutzt werden kann. Dieselbe soll deshalb analytisch möglichst einfach sein, muß aber für die Eigenschaften an der Peripherie des Ions, d. h. für das Valenzelektron, eine möglichst gute Approximation bezüglich der Ladungsverteilung und der Energie ergeben. Letztere kann man kontrollieren, indem man die Differenz berechnet zwischen der Gesamtenergie des Zwei- und Drei-Elektronenions derselben Kernladung und diese mit der beobachteten Ionisierungsspannung vergleicht.

Bei dem Aufbau einer geeigneten Funktion für die Ionen mit drei Elektronen ist es zunächst wesentlich, daß dieselben die richtigen Symmetrieeigenschaften haben. Dies läßt sich am bequemsten durch Gebrauch einer Methode von Slater* erreichen. Es seien $u(1/x_i)$ und $u(2/x_i)$ die Koordinatenfunktionen des i-ten Elektrons in dem ersten bzw. zweiten Quantenzustand (K- bzw. L-Schale). Entsprechend sei $\delta(m_s/m_{si})$ die Spinfunktion des i-ten Elektrons mit der Spinkomponente m_s. Mit diesen Elementarfunktionen schreibt sich die Eigenfunktion des Ions wie folgt:

$$\psi = 1/\sqrt{6} \sum_P (-1)^{\sigma_P} P \cdot u(1/x_1)\, u(1/x_2)\, u(2/x_3)\, \delta(+\tfrac{1}{2}/m_{s1})\, \delta(-\tfrac{1}{2}/m_{s2})\, \delta(+\tfrac{1}{2}/m_{s3}) \quad (1)$$

P ist hier ein Operator, welcher die Elektronennummern 1, 2, 3 permutiert, und σ_P ist die Anzahl der Inversionen in der Permutation P. Die Summe ist über die sechs Permutationen zu erstrecken**.

---

* J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293, 1929.

** Die Funktion ψ ist also genau in der von Slater (l. c., S. 300) angegebenen Form; wir brauchen nur die für unsere Zwecke bequemere Summenschreibweise der Determinante.

Für die K-Elektronen setzen wir eine einfache Exponentialfunktion an:

$$u(1/x_i) = e^{-\gamma r_i}. \tag{2}$$

Hier ist r der Radius, und γ ist ein Parameter, der aus einem Variationsprinzip† bestimmt werden soll, d. h. man bestimmt γ so, daß die Gesamtenergie des Ions als Funktion von γ ein Minimum wird. Bei Zwei-Elektronionen, wo

$$\gamma = Z - \tfrac{5}{16} \tag{3}$$

ist†† (Z = Kernladungszahl), ergibt Funktion (2) für He nur mäßig gute Annäherung für die Ladungsverteilung†††. Da (2) aber eine exakte Lösung im Coulombfeld darstellt, wird sie bei $Z > 2$ bessere Resultate liefern, was auch daraus hervorgeht, daß die Abweichung der aus (2) berechneten Energie, welche bei He 6 % beträgt, bereits bei Li^+ auf 2,5 % zurückgegangen ist. Für die vorliegende Arbeit ist die Funktion (2) also durchaus brauchbar, besonders da wir uns hauptsächlich für die Eigenschaften des Valenzelektrons, weniger für den Absolutwert der Energie interessieren. Zunächst muß aber untersucht werden, wie sich der Wert von γ ändert, wenn ein drittes Elektron hinzukommt, indem man den numerischen Wert desselben in dem Drei-Elektronion nach der Variationsmethode berechnet. Es stellt sich heraus, daß die Änderung, sowohl von γ als auch von der Energie, für unsere Zwecke vernachlässigbar klein ist. Offenbar ist die Rückwirkung des Valenzelektrons auf die K-Schale fast vollständig berücksichtigt durch die „Resonanzterme“ in dem Energieintegral. Im folgenden werden daher Gleichung (2) und (3) unverändert benutzt.

Bei der Eigenfunktion des Valenzelektrons gehen wir aus von dem asymptotischen Werte bei großem r††††:

$$u(2/x_i) = e^{-\delta r} r^{n^*-1} F(r). \tag{4}$$

Hier ist $F(r)$ eine Potenzreihe in r^{-1}, δ ist gleich der Quadratwurzel der Ionisationsenergie E_i und die effektive Quantenzahl n^* ist gleich $(Z-2)/\delta$. In den Wasserstoffeinheiten $a_H = h^2/4\pi^2 m e^2 = 0{,}532 \cdot 10^{-8}$ cm, $E_H = 2\pi^2 m e^4/h^2 = 13{,}53$ Volt ist für Li z. B. $\delta = 0{,}630$, $n^* = 1{,}59$.

Wenn man nun von der asymptotischen Lösung zu der für alle r gültigen übergeht, so haben δ und n^* nicht mehr vorgeschriebene Werte, sondern müssen als variable Parameter betrachtet werden. Auch muß $F(r)$

† Für eine einfache Formulierung der Variationsmethode siehe V. Guillemin und C. Zener, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 314, 1929.

†† J. Frenkel, Einführung in die Wellenmechanik, S. 291 ff. Berlin, J. Springer, 1929.

††† H. Bethe, ZS. f. Phys. **55**, 435, 1929.

†††† D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89, 1928.

mit dem Glied in r^{-1} abgebrochen werden, um zu verhindern, daß die Energie unendlich wird, d. h. wir setzen $F(r) = 1 - \alpha r^{-1}$, wo α zu den nunmehr 3 Parametern gerechnet wird, welche mit der Variationsmethode zu bestimmen sind. (Das Minuszeichen setzen wir vor α, um anzudeuten daß die Funktion in r einen Knoten hat.)

Um die folgende Darstellung zu vereinfachen, nehmen wir hier einige Resultate der numerischen Rechnungen vorweg und zeigen zwei Kurven, welche den Verlauf der Ionisationsenergie als Funktion von n^* bzw. δ, und zwar für Li darstellen. Aus Fig. 1 sieht man, daß der Wert

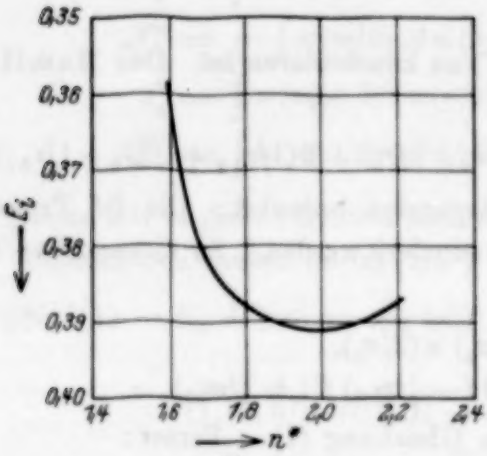


Fig. 1.

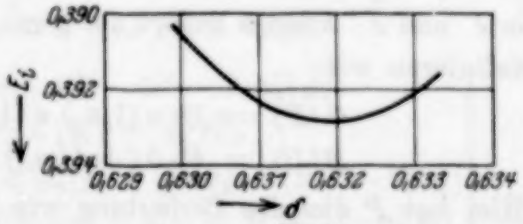


Fig. 2.

von n^*, bei dem die Energie zum Minimum wird, ganz erheblich von dem asymptotischen Wert abweicht, und zwar fast genau gleich Zwei ist. Fig. 2 stellt den Verlauf der Energie in Abhängigkeit von δ in der Nähe des Minimums dar. Man sieht, daß δ zwar ein wenig von dem asymptotischen Wert abweicht, daß aber die entsprechende Änderung in der Energie nur etwa $^1/_2$ % beträgt. Dies Resultat ist sehr befriedigend, da es gestattet, sofort eine gute Näherung für δ zu erhalten. Für den Fall von C^{+++} erhält man ganz ähnliche Resultate. Wir verzichten daher, der Einfachheit halber, auf die kleinen Änderungen in der Energie und setzen im folgenden durchweg $n^* = 2$, $\delta = \sqrt{E_i}$.

Diese Resultate sind durchaus plausibel, wenn man bedenkt, daß n^* hauptsächlich den Verlauf der Funktion ψ in unmittelbarer Nähe des Kerns beeinflußt (wo der „ungestörte" Wert gleich Zwei ist), während δ bei größerem r maßgebend ist, also von dem asymptotischen Werte nicht viel abweichen sollte.

Aus den obigen Betrachtungen gewinnen wir die zwei Funktionen:

$$u(1/x) = e^{-(Z-5/16)r} \qquad (2')$$

für die K-Elektronen, und

$$u(2/x) = (r - \alpha)\, e^{-\sqrt{E_i}\, r} \tag{4'}$$

für die L-Elektronen. Hier ist α der letzte Parameter, der aus der Gleichung

$$\partial J/\partial \alpha = 0 \tag{5}$$

bestimmt werden soll.

J, die Gesamtenergie, ist gegeben durch:

$$J = \frac{J'}{J''} = \frac{\sum_{m_{si}} \int \psi\, H\, \psi\, d x_1\, d x_2\, d x_3}{\sum_{m_{si}} \int \psi\, \psi\, d x_1\, d x_2\, d x_3}, \tag{6}$$

wobei ψ aus Gleichung (1), (2') und (4') zu konstruieren ist. Der Hamiltonsche Operator ist gegeben durch

$$H = -(\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3) - 2Z(1/r_1 + 1/r_2 + 1/r_3) + 2(1/r_{12} + 1/r_{23} + 1/r_{31}),$$

wo Δ_i den Laplaceschen Differentialoperator bedeutet. Die 36 Terme in J' und J'' können sofort auf zwei reduziert werden. Zu diesem Zweck definieren wir:

$$U(P) = P \cdot u(1/x_1)\, u(1/x_2)\, u(2/x_3),$$
$$\Delta(P) = P \cdot \delta(+\tfrac{1}{2}/m_{s1})\, \delta(-\tfrac{1}{2}/m_{s2})\, \delta(+\tfrac{1}{2}/m_{s3}).$$

Hier hat P dieselbe Bedeutung wie in Gleichung (1). Ferner:

$$H(P', P'') = \int U(P')\, H\, U(P'')\, d x_1\, d x_2\, d x_3,$$
$$G(P', P'') = \int U(P')\, U(P'')\, d x_1\, d x_2\, d x_3,$$
$$D(P', P'') = \sum_{m_{s1}\, m_{s2}\, m_{s3}} \Delta(P')\, \Delta(P'').$$

Es wird:

$$J' = \tfrac{1}{6} \sum_{P'\, P''} (-1)^{\sigma_{P'} + \sigma_{P''}}\, H(P', P'')\, D(P', P'')$$
$$= \tfrac{1}{6} \sum_{P'} P' \sum_{P} (-1)^{\sigma_P}\, H(1, P)\, D(1, P),$$

wo $P' \cdot P = P''$, also $(-1)^{\sigma_{P'} + \sigma_{P''}} = (-1)^{\sigma_{P'} - \sigma_{P''}} = (-1)^{\sigma_P}$. [Die zweite Schreibweise von J' deutet an, daß P' unter dem Integral bzw. der Summation von $H(1, P)$ bzw. $D(1, P)$ operiert.] Da aber $H(1, P)$ und $D(1, P)$ unabhängig von der Permutation P' sind, kann dieselbe durch Multiplikation mit 6 ersetzt werden und wir erhalten:

$$J' = \sum_{P} (-)^{\sigma_P}\, H(1, P)\, D(1, P).$$

In dieser Summe verschwinden schließlich alle $D(1, P)$, in welchen zwei entgegengesetzte Spins bei derselben Elektronennummer vorkommen. Die

übrigen $D(1,P)$ sind gleich Eins. Man sieht sofort, daß nur zwei Permutationen übrigbleiben, nämlich:

$$P = [1] \quad \text{und} \quad P = [1,3],$$

also wird

$$J' = H(1,1) - H(1,[1,3]). \tag{7}$$

In genau gleicher Weise erhalten wir:

$$J'' = G(1,1) - G(1,[1,3]). \tag{8}$$

Für die numerische Rechnung definieren wir die Integrale:

$$\left.\begin{aligned} g_n^m &= \int u(m/x)\, u(n/x)\, dx, \\ \Delta_n^m &= -\int u(m/x)\, \Delta u(n/x)\, dx, \\ s_n^m &= \int u(m/x)\, 2/r\, u(n/x)\, dx, \\ k_n^{mj}{}_k &= \int u(m/x_1)\, u(n/x_1)\, 2/r_{12}\, u(j/x_2)\, u(k/x_2)\, dx_1\, dx_2. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Indem wir zu diesen Größen noch die Energie der K-Schale* $E_K = -2\gamma^2$ hinzunehmen, lauten die $H(1,P)$ und $G(1,P)$ wie folgt:

$$\left.\begin{aligned} [H(1,1) - E_K J'']/g_1^1 &= E_K (g_2^1)^2 + [\Delta_2^2 - (Z-2)\, s_2^2]\, g_1^1 \\ &\quad + 2\,[k_1^1{}_2^2 - g_1^1\, s_2^2], \\ H(1,[1,3]) &= \{[\Delta_1^1 - Z s_1^1] g_2^1/g_1^1 + [2\Delta_2^1 - (2Z-3)\, s_2^1] \\ &\quad + 2\,[k_1^1{}_2^1/g_1^1 - s_2^1]\}\, g_2^1 + [k_2^1{}_2^1 - g_2^1\, s_2^1], \\ G(1,1)/g_1^1 &= g_1^1\, g_2^2, \\ G(1,[1,3])/g_1^1 &= (g_2^1)^2. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

In diesen Gleichungen sind die Terme so gruppiert, daß sich in den Klammern mit $k_n^{mj}{}_k$ und $g_n^m\, s_k^j$ die numerisch großen Anteile fortheben.

Die Integrale (9) sind Funktionen von γ, δ und α. Wenn wir also für $\gamma = Z - {}^5/_{16}$ und $\delta = \sqrt{E_i}$ die numerischen Werte einführen, erhalten wir, aus Gleichung (6) bis (10), J als Funktion von α allein. Aus Gleichung (5) folgt dann der Wert $\alpha = \alpha_0$, bei welchem J den Minimalwert $J(\alpha_0)$ erreicht.

In Tabelle 1 stehen die Werte von γ und δ für die vier Ionen Li bis C^{+++}, ferner die berechneten α_0 und die berechneten und beobachteten** Werte von der Ionisationsenergie $J(\alpha_0) - E_k$, alle in Einheiten von a_H und E_H.

Da das Minimum von $J(\alpha)$ sehr flach verläuft, sind die α_0-Werte nur bis auf $\pm 0{,}01$ genau.

---

* Frenkel, l. c.

** R. A. Millikan und I. S. Bowen, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 531, 1927.

Tabelle 1.

	γ	δ	a_0	E_i	
				ber.	beob.
Li	2,688	0,630	0,18	0,391	0,397
Be^+	3,688	1,158	0,17	1,32	1,340
B^{++}	4,688	1,671	0,18	2,74	2,793
C^{+++}	5,688	2,179	0,17	4,67	4,747

Wie oben erwähnt wurde, werden die berechneten Werte E_i etwas verbessert, wenn man für δ statt $\sqrt{E_i}$ den Wert einsetzt, der aus der Variation $\partial J/\partial \delta = 0$ folgt (siehe Fig. 2). Für Li ist letzterer 0,632, und der entsprechende Wert der Energie ist 0,393. Mit einer Methode nach Hartree hat Hargreaves* für Li den Wert $E_i = 0{,}356$ erhalten.

In Fig. 3 ist eine typische Kurve aufgezeichnet für den Verlauf von J als Funktion von α. Dieselbe bezieht sich auf Lithium, ist aber durchaus typisch für die übrigen Ionen. Wie man sieht, ändert sich J zwischen den Werten $\alpha = 0$ und $\alpha \simeq 2\,a_0$ nicht viel, bei größerem α dagegen ist der Anstieg sehr rasch. An Hand von dieser Kurve ist es interessant, zu untersuchen, was man erhalten würde, wenn man, statt α aus dem Variationsprinzip zu bestimmen, den Wert nehmen würde, der bei einer „wasserstoffähnlichen" Funktion gilt. Für den (2, 0,0)-Zustand ist $\alpha = 2/Z_{eff}$. Bei Li liegt Z_{eff} sicher zwischen 1 und 2, es käme also ein α-Wert heraus, der einen viel zu hohen Wert für die Energie und eine entsprechend schlechte Eigenfunktion ergäbe. Bei großem Z_{eff} allerdings, wie z B. bei den inneren Elektronen von schweren Atomen, dürften die verschiedenen Knoten in r, wie man sie aus wasserstoffähnlichen Funktionen berechnet, nicht viel von denen abweichen, welche aus der Variationsmethode folgen. Solche Funktionen

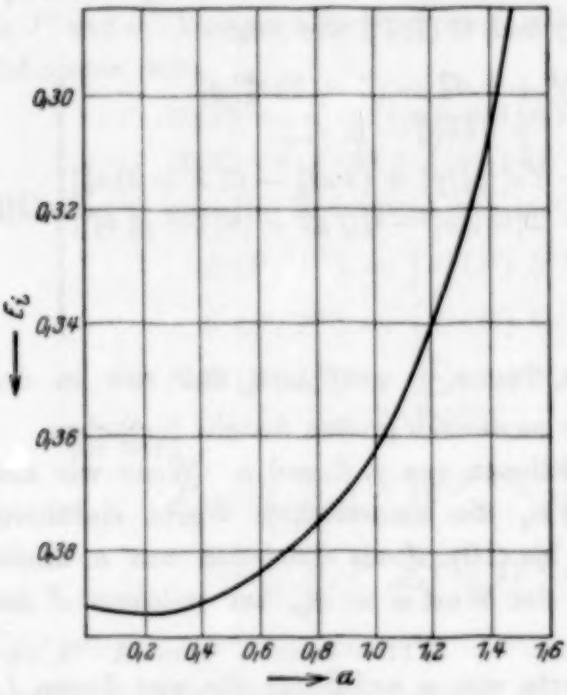


Fig. 3.

* J. Hargreaves, Proc. Camb. Phil. Soc. **25**, 75, 1929.

dürften deshalb dort eine bessere Approximation liefern als bei den Valenzelektronen*.

Ganz wider Erwarten ist ferner das Ergebnis, daß α bei wachsenden Z beinahe konstant bleibt. Man sollte annehmen, daß bei wachsender Kernladung der r-Knoten sich ungefähr in gleichem Maße zusammenziehen würde, wie die Funktion im ganzen. Daß dies nicht der Fall ist, könnte daran liegen, daß der Knoten bei größerem Z den wasserstoffähnlichen (also größeren) Werten zustrebt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für theoretische Physik der Universität Leipzig ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. W. Heisenberg, sprechen wir unsere Anerkennung für sein freundliches Interesse aus. Ganz besonders sind wir Herrn J. C. Slater zu Dank verpflichtet für seine vielen anregenden Ratschläge; auch möchte einer von uns (Zener) der Universität Harvard seinen Dank aussprechen für die „Sheldon-Fellowship", welche seinen Aufenthalt in Leipzig ermöglichte.

---

* Hierzu sei noch bemerkt, daß die Lage der Knoten bei schweren Atomen auch dann noch für die Eigenschaften an der Peripherie derselben wichtig ist, wenn diese alle innerhalb des Atomrumpfes zu liegen kommen. Man überzeugt sich nämlich durch tatsächliches Ausrechnen und Aufzeichnen der $\psi\psi$-Kurven, daß die äußere Ladungsverteilung ganz wesentlich von der Lage der inneren Knoten abhängen kann.

Zur Theorie des Ferromagnetismus.

Von **F. Bloch**, zurzeit in Utrecht.

(Eingegangen am 1. Februar 1930.)

Beim Austauschvorgang der Elektronen im Kristall werden die Eigenfunktionen nullter und Eigenwerte erster Näherung für die Termsysteme hoher Multiplizität bestimmt, wobei die Kopplung zwischen Spin und Bahn vernachlässigt wird. Sie gestatten, das ferromagnetische Verhalten bei tiefen Temperaturen zu untersuchen und insbesondere die Frage zu beantworten, unter welchen Bedingungen Ferromagnetismus überhaupt möglich ist. Es zeigt sich, daß dies nur für räumliche Gitter der Fall ist; die Sättigungsmagnetisierung hat dann für tiefe Temperaturen die Form $M(T) = M(0)\,[1 - (T/\Theta)^{3/2}]$.

Die Heisenbergsche Theorie* erklärt den Ferromagnetismus durch den Austausch der Elektronen im Metallinnern. Dieser kann nämlich, wie bei den Atomen, bewirken, daß die energetisch tiefsten Zustände des Gesamtsystems zu Termsystemen hoher Multiplizität, d. h. solchen mit großem magnetischen Moment gehören und dadurch bei hinreichend tiefen Temperaturen zu der bei den Ferromagneten beobachteten spontanen Magnetisierung Anlaß geben.

Die Bestimmung der Energiewerte verlangt, wenn man die Wechselwirkung der Elektronen in erster Näherung berücksichtigt, die Lösung einer Säkulargleichung von ungeheuer hohem Grade und kann in Strenge nicht durchgeführt werden. Heisenberg hat daher versucht, aus ihrem sofort angebbaren Mittelwert und mittleren Schwankungsquadrat etwas über die Lage der Energiewerte zu erfahren; in dieser Richtung fortfahrend, könnte man versuchen, durch Berücksichtigung der höheren Schwankungspotenzen seine Resultate zu verschärfen. Das Verfahren scheint aber mühsam und in seiner Konvergenz praktisch unbrauchbar.

Wir haben hier einen anderen Weg eingeschlagen, der gestattet, wenigstens für die Termsysteme hoher Multiplizität die Energieniveaus explizit anzugeben. Wird ein Metall überhaupt ferromagnetisch, so genügt offenbar deren Angabe für tiefe Temperaturen, da sie allein dann eine Rolle spielen. Wir werden also in der Lage sein, einmal zu entscheiden, ob Ferromagnetismus überhaupt eintritt, und ferner, wenn dies der Fall ist, das

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.

Verhalten bei tiefen Temperaturen zu verfolgen. In der Nähe des Curiepunktes versagt freilich unser Verfahren, doch gestattet es, seine Lage qualitativ anzugeben; der Unterschied gegenüber der Heisenbergschen Rechnung kommt natürlich besonders bei tiefen Temperaturen zum Vorschein, da hier die feinere Verteilung der Energiewerte wesentlich ist. Insbesondere zeigt deren Berücksichtigung, daß die dort gegebene Bedingung über die Mindestzahl der Nachbarn eines Atoms von den vereinfachenden Annahmen herrührt und bei genauerer Rechnung verlorengeht.

§ 1. Die Eigenfunktionen nullter und Eigenwerte erster Näherung der Termsysteme hoher Multiplizität. An Stelle der früher verwendeten gruppentheoretischen Methoden benutzen wir ein von Slater* angegebenes Verfahren zur Behandlung des Austauschproblems, dessen Zweckmäßigkeit bei Fragen des Ferromagnetismus wir bereits an anderer Stelle erprobt haben**:

Es besteht darin, daß in den ungestörten Eigenfunktionen von Anfang an neben den Schwerpunktskoordinaten x*** die Spinkoordinate σ eingeführt und das Ausschließungsprinzip berücksichtigt wird, indem man die Eigenfunktionen nullter Näherung antisymmetrisch in sämtlichen Elektronen ansetzt. Wir wollen der Einfachheit halber annehmen, wir hätten N Elektronen in N verschiedenen Zellen (stationären Zuständen) der Schwerpunktsbewegung mit den Eigenfunktionen

$$\varphi_f(x) \quad (f = 1, 2, \ldots N).$$

Wegen des Spins ist eine Zellenbesetzung erst dann eindeutig festgelegt, wenn zu jedem stationären Zustand der Schwerpunktsbewegung noch eine Festsetzung über die Spinorientierung getroffen wird. Da die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn vernachlässigt wird, gehört dann zu jeder Zelle eine Eigenfunktion der Form

$$\varphi_f(x) \cdot \alpha_j(\sigma) \; (f = 1, 2, \ldots N, \; j = 1, 2),$$

wobei α_1 z. B. bedeuten soll, daß der Spin nach rechts, α_2, daß er nach links orientiert ist. Eine Zellenbesetzung ist dann bestimmt, wenn alle Schwerpunktszellen $f_1 \ldots f_r$ angegeben werden, zu denen ein nach rechts orientierter Spin gehört; die übrigen $f_{r+1} \ldots f_N$ treten dann mit nach links orientiertem Spin auf, und die zu einer solchen Zellenbesetzung ge-

* J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293, 1929.
** F. Bloch, ZS. f. Phys. **57**. 545, 1929.
*** Hier und im folgenden steht x für die drei Koordinaten $x\,y\,z$.

hörige antisymmetrische ungestörte Eigenfunktion erhält man in bekannter Weise durch Bildung der Determinante

$$\psi(f_1 \cdots f_r) = \begin{array}{c|cccccc} & 1 & 2 & & i & & N \\ 1, j_1 & \varphi_1(x_1)\alpha_{j_1}(\sigma_1) & \varphi_1(x_2)\alpha_{j_1}(\sigma_2) & \cdots & \vdots & & \vdots \\ 2, j_2 & \varphi_2(x_1)\alpha_{j_2}(\sigma_1) & \varphi_2(x_2)\alpha_{j_2}(\sigma_2) & \cdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ f, j_f & \vdots & \vdots & & \varphi_f(x_i)\alpha_{j_f}(\sigma_i) & & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ N, j_N & \vdots & \vdots & & \vdots & & \varphi_N(x_N)\alpha_{j_N}(\sigma_N) \end{array} \quad (1)$$

Links stehen die zu besetzenden Zellen, oben die verschiedenen Elektronen, und es sind die r Zahlen $j_{f_1}, j_{f_2} \cdots j_{f_r}$ gleich 1, die übrigen $j_{f_{r+1}} \cdots j_{f_N}$ gleich 2 zu setzen. Das resultierende Spinmoment hat dann eine nach links weisende Komponente der Größe

$$m \cdot \frac{h}{2\pi} = \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}[-r + (N-r)], \quad m = n - r, \qquad (2)$$

wenn

$$N = 2n \qquad (2a)$$

gesetzt wird.

Solange man magnetische Kräfte vernachlässigt, kombinieren nur Zustände mit gleichem m, d. h. gleichem r, und man erhält somit den allgemeinsten Ansatz einer antisymmetrischen Eigenfunktion nullter Näherung in der Form

$$\psi(r) = \sum_{f_1 \cdots f_r} a(f_1 \cdots f_r)\, \psi(f_1 \cdots f_r). \qquad (3)$$

Zu summieren ist über die $\binom{N}{r}$ verschiedenen Verteilungen von r nach rechts orientierten Spins auf die N Zellen der Schwerpunktsbewegung.

Im folgenden wählen wir für das Metall wie Heisenberg das Heitler-Londonsche Modell, bei dem zunächst jedes Elektron an ein bestimmtes Atom im Gitter gebunden gedacht und in erster Näherung sein Austausch mit den anderen berücksichtigt wird*. Dabei beschränken wir uns vorerst auf eine lineare Kette; die hier erhaltenen Ergebnisse lassen sich dann ohne weiteres auf den zwei- und dreidimensionalen Fall übertragen.

* Dies geschieht im Interesse der Übersichtlichkeit. Die hier getroffene Wahl widerspricht nicht der früher (l. c.) hervorgehobenen Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen Ferromagnetismus und elektrischer Leitfähigkeit, sondern stellt nur eine andere Approximation dar; darauf soll in einer folgenden Arbeit näher eingegangen werden.

Als „Schwerpunktszelle f" tritt hier einfach der Grundzustand des Valenzelektrons in seiner Bewegung um das im f-ten Gitterpunkt befindliche Atom auf, und eine Zellenbesetzung ist gegeben, wenn man sich an jedem Gitterpunkt einen nach rechts oder links orientierten Spin befestigt denkt. Die Eigenfunktion $\varphi_f(x)$ möge demnach die Bewegung in dem Potentialfeld $V_f(x)$ darstellen, das vom Atomrest im f-ten Gitterpunkt erzeugt wird. Die potentielle Energie des Gesamtsystems hat dann die Form

$$V = \sum_{i,f=1}^{N} V_f(x_i) + \sum_{i<k} \frac{e^2}{r_{ik}} + \sum_{f<g} V_{fg},$$

wo r_{ik} den Abstand zweier Elektronen und V_{fg} die gegenseitige potentielle Energie der Atomreste im f-ten und g-ten Gitterpunkt bedeutet.

Betrachtet man zunächst nur den Austausch zwischen benachbarten Gitterpunkten (der Austausch zwischen entfernteren Punkten kann später leicht berücksichtigt werden), so enthält die Matrix A zur Bestimmung der Koeffizienten $a(f_1 \dots f_r)$ von (3), wie man leicht sieht, außer den Diagonalelementen nur Elemente

$$A_{f_1 \dots f_r, f_1' \dots f_r'} = J_1,$$

bei denen die Verteilung $(f_1' \dots f_r')$ aus $(f_1 \dots f_r)$ dadurch hervorgeht, daß ein nach rechts orientierter mit einem danebenliegenden nach links orientierten Spin den Platz wechselt; z. B. gibt es einen Übergang von

$$(1, 2 \cdots f \cdots) \quad \overset{\rightarrow}{\bullet}_1 \; \overset{\rightarrow}{\bullet}_2 \; \overset{\leftarrow}{\bullet}_3 \; \overset{\rightarrow}{\bullet}_f \; \overset{\leftarrow}{\bullet}_N$$

nach

$$(1, 3 \cdots f \cdots) \quad \overset{\rightarrow}{\bullet}_1 \; \overset{\leftarrow}{\bullet}_2 \; \overset{\rightarrow}{\bullet}_3 \; \overset{\rightarrow}{\bullet}_f \; \overset{\leftarrow}{\bullet}_N$$

J_1 ist das bekannte Heitler-Londonsche Austauschintegral

$$J_1 = \frac{1}{2} \int \varphi_f(x_1)\, \varphi_{f+1}(x_2)\, \varphi_f(x_2)\, \varphi_{f+1}(x_1) \left[\frac{2\, e^2}{r_{12}} + V_f(x_1) + V_f(x_2) + V_{f+1}(x_1) + V_{f+1}(x_2) + 2\, V_{f,f+1} \right] dx_1\, dx_2. \tag{4}$$

Die Diagonalglieder lauten

$$A_{f_1 \dots f_r, f_1 \dots f_r} = e - E_0 + (N_1 + N_2)\, J_1.$$

Dabei ist E_0 die Störungsenergie, die von den Ladungswolken herrührt; N_1 und N_2 geben an, wie oft in der Verteilung $f_1 \dots f_r$ zwei nach rechts, bzw. nach links orientierte Spins benachbart auftreten, und sind mithin

in den verschiedenen Diagonalelementen verschieden, während E_0 überall denselben Wert hat. Das Säkularproblem läßt sich nun am einfachsten in der Form schreiben

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon\, a(f_1 \dots f_r) + J_1 \sum_{f_1' \dots f_r'} [a(f_1' \dots f_r') - a(f_1 \dots f_r)] = 0, \\ f_1 < f_2 < \dots < f_r \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Zu summieren ist über alle Verteilungen $f_1' \dots f_r'$, die aus $f_1 \dots f_r$ in der oben angegebenen Weise hervorgehen; wegen der in der Summe vorkommenden Differenzen tritt das Austauschintegral J_1 gerade noch so oft zu den Diagonalgliedern der ursprünglichen Säkulargleichung, als verschieden orientierte Spins benachbart auftreten, d. h.

$$\varepsilon = e - E_0 + N J_1$$

unterscheidet sich von e nur durch eine für das Folgende belanglose konstante Energie, da N die Zahl der überhaupt vorkommenden Atompaare angibt.

Als Randbedingung wählen wir die übliche periodische Bedingung

$$a(f_1 \dots f_p \dots f_r) = a(f_1 \dots f_p + N \dots f_r) \quad (6)$$

mit der Periode N, wie sie sich von selbst darbietet, wenn man sich die Kette etwa als geschlossenen Ring vorstellt; die in (5) gegebene Bedingung $f_1 < f_2 < \dots < f_r$ ist dann nur modulo N zu verstehen.

Als einfachsten betrachten wir zunächst den Fall höchster Magnetisierung $m = n$, d. h. nach (2) $r = 0$: Hier reduziert sich das Gleichungssystem (5) auf die einzige Gleichung

$$\varepsilon a = 0,$$

mit der Lösung

$$a = 1, \quad \varepsilon = 0.$$

Streng läßt sich auch noch der Fall lösen: $m = n - 1$, d. h. $r = 1$. Hier wird aus (5)

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon\, a(f) + J_1 [a(f-1) - a(f)] + J_1 [a(f+1) - a(f)] = 0, \\ f = 1, 2 \dots N, \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

und dies hat der Randbedingung (6) genügende Lösungen

$$a_k(f) = e^{\frac{2\pi i k f}{N}},$$

wo k irgendeine ganze Zahl ist. Dann folgt nämlich aus jeder der Gleichungen (7)

$$\varepsilon_k = 2 J_1 \left[1 - \cos \frac{2\pi k}{N}\right], \qquad k = 0, 1 \dots, N-1.$$

Offenbar gehört zu $k = 0$ der bereits für $r = 0$ aufgefundene Energiewert $\varepsilon = 0$ des Termsystems höchster Multiplizität mit dem Betrag des Impulsmomentes $s\frac{h}{2\pi} = n\frac{h}{2\pi}$; die übrigen $N-1$ Energiewerte gehören dann zum Termsystem $s = n-1$.

Wir gehen nun über zu $r = 2$. Hier wird aus (5)

$$\varepsilon a(f_1, f_2) + J_1 \{[a(f_1 - 1, f_2) - a(f_1, f_2)] + [a(f_1 + 1, f_2) - a(f_1, f_2)] + [a(f_1, f_2 - 1) - a(f_1, f_2)] + [a(f_1, f_2 + 1) - a(f_1, f_2)]\} = 0 \quad \text{für } f_2 \neq f_1 + 1, \tag{8a}$$

$$\varepsilon a(f_1, f_2) + J_1 \{[a(f_1 - 1, f_2) - a(f_1, f_2)] + [a(f_1, f_2 + 1) - a(f_1, f_2)]\} = 0 \quad \text{für } f_2 = f_1 + 1. \tag{8b}$$

Dies suchen wir näherungsweise zu lösen, indem wir zunächst von den $\binom{N}{2}$ Gleichungen die N Gleichungen (8b) weglassen; (8a) wird nun befriedigt durch

$$a_{k_1, k_2}(f_1, f_2) = c_1 \cdot e^{\frac{2\pi i}{N}(k_1 f_1 + k_2 f_2)} + c_2 \cdot e^{\frac{2\pi i}{N}(k_2 f_1 + k_1 f_2)}$$

mit

$$\varepsilon_{k_1, k_2} = 2 J_1 \left\{\left(1 - \cos\frac{2\pi k_1}{N}\right) + \left(1 - \cos\frac{2\pi k_2}{N}\right)\right\},$$

$$k_1, k_2 = 0, 1 \ldots N - 1.$$

c_1 und c_2 sind so zu wählen, daß die noch übrig bleibenden Gleichungen (8b) möglichst gut befriedigt werden; man sieht, daß dies für $k \ll N$, d. h. für die niedrigen Energien, die bei tiefen Temperaturen die Hauptrolle spielen, geleistet wird durch $c_1 = c_2$.

Das hier geschilderte Verfahren läßt sich nun verallgemeinern für ein beliebiges $r \ll N$: Man befriedigt zunächst die überwiegende Zahl der Gleichungen (5), bei denen in der Verteilung $(f_1 \ldots f_r)$ die Zahl der benachbart auftretenden, nach rechts orientierten Spins $< r$ ist, sehr angenähert durch den Ansatz

$$a_{k_1 \ldots k_r}(f_1 \ldots f_r) = c_1 \cdot e^{\frac{2\pi i}{N}(k_1 f_1 + \cdots + k_r f_r)} + c_2 \cdot e^{\frac{2\pi i}{N}(k_2 f_1 + \cdots + k_r f_r)} + \cdots, \tag{9}$$

wobei über alle Permutationen der $k_1 \ldots k_r$ zu summieren ist, mit

$$\varepsilon_{k_1 \ldots k_r} = 2 J_1 \sum_{j=1}^{r} \left(1 - \cos\frac{2\pi k_j}{N}\right), \quad k_1 \ldots k_j \ldots k_r = 0, 1 \ldots N - 1. \tag{10}$$

Den Fehler, den man begangen hat, indem man die berücksichtigten Gleichungen nicht streng und eine vergleichsweise kleine Zahl von Gleichungen überhaupt nicht befriedigt hat, macht man dann für kleine Werte der k_j möglichst klein durch die Wahl $c_1 = c_2 = \ldots$*. Es ist für das Folgende wichtig, zu bemerken, daß man auf diese Weise immer wieder den selben stationären Zustand erhält, wenn man die Zahlen $k_1 \ldots k_j \ldots k_r$ vertauscht.

Die Brauchbarkeit der Energieniveaus (10) erscheint zunächst fraglich, da man durch die verschiedene Wahl der Zahlen k_j

$$\frac{(N+r-1)!}{(N-1)!\,r!}$$

statt der zu erwartenden

$$\frac{N!}{(N-r)!\,r!}$$

Energieniveaus, d. h. (asymptotisch für große r und N) etwa $e^{\frac{r^2}{N}}$ mal zuviel erhält; nur für den physikalisch uninteressanten Fall $r \ll \sqrt{N}$ erhält man angenähert die richtige Zahl. Indessen werden wir später bei der Berechnung der Zustandssumme sehen, daß für tiefe Temperaturen von den Energieniveaus nur eine Anzahl von der richtigen Größenordnung $\binom{N}{r}$ eine Rolle spielen, und zwar gerade von den tiefst liegenden, für die unsere Methode sicher brauchbar ist. In der Tat wird auch in den Endformeln die Magnetisierung proportional der Gesamtzahl N, was sicher nicht der Fall wäre, wenn der obige Umstand eine wesentliche Rolle spielen würde.

Die Verallgemeinerung der hier geschilderten Methode für mehrere Dimensionen und für den Fall, daß auch mit entfernteren Atomen Austausch stattfindet, liegt auf der Hand. Wir behandeln die folgenden einfachsten Fälle:

a) Quadratisches Flächengitter. Die Gitterpunkte haben hier die Koordinaten $x = f \,.\, a$, $y = g \,.\, a$, wenn a die Gitterkonstante, f und g ganze Zahlen sind. Verlangen wir, daß sich die Eigenfunktionen nach G Gitterpunkten in der x- und y-Richtung periodisch wiederholen, so gilt analog wie bei der linearen Kette

$$a_{k_1 \ldots k_r}(f_1 \cdots f_r) = e^{\frac{2\pi i}{G}(k_1 f_1 + k_2 f_2 + \cdots + k_r f_r)} + e^{\frac{2\pi i}{G}(k_2 f_1 + \cdots + k_r f_r)} + \cdots, \quad (11)$$

* Gleichzeitig und unabhängig hat J. C. Slater die Energieausdrücke (10) für die Termsysteme hoher Multiplizität hergeleitet, ohne jedoch auf ihre genauere Diskussion für das Problem des Ferromagnetismus einzugehen.

wobei unter den $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{f}$ Vektoren mit zwei ganzzahligen Komponenten zu verstehen sind. Die Periodengröße G ist hier nicht mehr gleich der Zahl N der Atome oder Elektronen; vielmehr gilt hier $N = G^2$. Betrachtet man nur den Austausch zwischen Atomen im Abstand a, und hat der Vektor $\mathfrak{k}_j$ die Komponenten k_j und l_j, so erhält man analog (10) für die Energie

$$\varepsilon_{k_1 \dots k_r} = 2 J_1 \sum_{j=1}^{r} \left(1 - \cos \frac{2\pi k_j}{G}\right) + \left(1 - \cos \frac{2\pi l_j}{G}\right). \qquad (12)$$

b) Hexagonales Flächengitter. Dieses wird aufgespannt durch zwei Gittervektoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ der Länge a, die einen Winkel von 120^0 miteinander bilden. Verlangt man Periodizität mit den Vektoren $G\mathfrak{a}$ und $G\mathfrak{b}$, so gilt wieder (11) für den Koeffizienten der Verteilung, bei der die r nach rechts orientierten Spins an den Gitterpunkten $f_j\mathfrak{a} + g_j\mathfrak{b}$; $j = 1, 2, \dots r$ sitzen; f_j und g_j sind dabei die Komponenten des Vektors $\mathfrak{f}_j$. Betrachtet man auch hier den Austausch von Atomen im Abstand a, so hat man zu berücksichtigen, daß es zu jedem Atom sechs solche gibt, die man durch Vorwärtsrücken um die Vektoren $\pm\mathfrak{a}$, $\pm\mathfrak{b}$, $\pm(\mathfrak{a} + \mathfrak{b})$ erreicht. Dementsprechend erhält man für die Energie statt (12)

$$\varepsilon_{k_1 \dots k_r} = 2 J_1 \sum_{j=1}^{r} \left(1 - \cos \frac{2\pi k_j}{G}\right) + \left(1 - \cos \frac{2\pi l_j}{G}\right) + \left(1 - \cos \frac{2\pi (k_j + l_j)}{G}\right). \qquad (13)$$

c) Einfach-kubisches Gitter. Auch hier gilt wieder Formel (11), wenn $\mathfrak{k}_j$ und $\mathfrak{f}_j$ Vektoren mit ganzzahligen Komponenten k_j, l_j, m_j bzw. f_j, g_j, h_j bedeuten und in den drei Achsenrichtungen die Perioden $G\mathfrak{a}$ gefordert werden, so daß $N = G^3$. Für die Energie gilt

$$\varepsilon_{k_1 \dots k_r} = 2 J_1 \sum_{j=1}^{r} \left(1 - \cos \frac{2\pi k_j}{G}\right) + \left(1 - \cos \frac{2\pi l_j}{G}\right) + \left(1 - \cos \frac{2\pi m_j}{G}\right). \qquad (14)$$

d) Kubisch innenzentriertes Gitter. Dieses wird aufgespannt durch die Gittervektoren $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ mit den kartesischen Komponenten $(a, 0, 0)$; $(0, a, 0)$; $(-a/2, -a/2, -a/2)$. Dann gilt wieder (11), wobei der Vektor $\mathfrak{f}_j$ angibt, daß sich am Gitterpunkt $f_j\mathfrak{a} + g_j\mathfrak{b} + h_j\mathfrak{c}$ einer der r nach rechts orientierten Spins befindet.

Bei der Berechnung der Energie wollen wir annehmen, daß jedes Atom sein Elektron mit den 14 Atomen austauscht, zu denen man durch Vorwärtsrücken um die Vektoren

$$\pm\mathfrak{c},\ \pm(\mathfrak{a} + \mathfrak{c}),\ \pm(\mathfrak{b} + \mathfrak{c}),\ \pm(\mathfrak{a} + \mathfrak{b} + \mathfrak{c});\ \pm\mathfrak{a},\ \pm\mathfrak{b},\ \pm(\mathfrak{a} + \mathfrak{b} + 2\mathfrak{c})$$

gelangt.

Zu den ersten acht in Richtung der Körperdiagonalen möge das Austauschintegral J_1, zu den folgenden sechs in Richtung der Würfelkanten

das im allgemeinen numerisch nicht viel kleinere Austauschintegral J_2 gehören. Der Austausch mit weiter entfernten werde vernachlässigt. Die Energie lautet dann

$$\begin{aligned}\varepsilon_{k_1 \dots k_r} = {} & 2J_1 \sum_{j=1}^{r} \left(1 - \cos\frac{2\pi m_j}{G}\right) + \left(1 - \cos\frac{2\pi(k_j + m_j)}{G}\right) \\ & + \left(1 - \cos\frac{2\pi(l_j + m_j)}{G}\right) + \left(1 - \cos\frac{2\pi(k_j + l_j + m_j)}{G}\right) \\ & + 2J_2 \sum_{j=1}^{r} \left(1 - \cos\frac{2\pi k_j}{G}\right) + \left(1 - \cos\frac{2\pi l_j}{G}\right) \\ & + \left(1 - \cos\frac{2\pi(k_j + l_j + 2m_j)}{G}\right). \end{aligned} \tag{15}$$

§ 2. Zustandssumme und mittleres magnetisches Moment. Die Energieformeln (10, (12), (13), (14), (15) lassen sich auf folgende Weise einheitlich schreiben: Man numeriere in irgendeiner Reihenfolge die N Punkte, nach denen der ein-, zwei- oder dreidimensionale Vektor $\mathfrak{k}$ weisen kann, so daß zu jedem Vektor $\mathfrak{k}_j$ eine bestimmte Zahl k_j zwischen 1 und N gehört. Dann gilt allgemein für einen stationären Zustand der oben betrachteten Art

$$\varepsilon_{k_1 \dots k_r} = \sum_{j=1}^{r} \varepsilon_{k_j}, \tag{16}$$

wobei die ε_{k_j} durch die Art der Numerierung und die obigen Formeln gegeben sind.

Nach dem in § 1 Gesagten gehören alle Zahlenanordnungen $(k_1 \dots k_j \dots k_r)$, die auseinander durch Vertauschung der k_j entstehen, zu demselben stationären Zustand und sind also nur mit dem statistischen Gewicht 1 zu zählen. Der Sachverhalt ist derselbe, wie er von der Statistik eines Einstein-Bose-Gases her bekannt ist; wie dort kann man einen stationären Zustand eindeutig festlegen durch N Zahlen n_p $(p = 1, 2, \dots N)$, die angeben, wie viele der Zahlen $k_1 \dots k_r$ gleich p sind. Dabei muß gelten

$$\sum_{p=1}^{N} n_p = r, \tag{17}$$

und aus (16) wird

$$\varepsilon_{k_1 \dots k_r} = \varepsilon_{(n_1 \dots n_p \dots n_N)} = \varepsilon_{(n_p)} = \sum_{p=1}^{N} n_p \varepsilon_p. \tag{18}$$

Besteht ein äußeres nach links weisendes Magnetfeld der Stärke H, so tritt zu (18) noch die Zusatzenergie

$$-2mH\mu,$$

wo μ das Bohrsche Magneton bedeutet, d. h. nach (2) wird die Energie

$$\varepsilon_{(n_p)} = -2(n-r)H\mu + \sum_{p=1}^{N} n_p \varepsilon_p \tag{19}$$

oder wegen der Nebenbedingung (17) und (2a)

$$\varepsilon_{(n_p)} = -NH\mu + \sum_{p=1}^{N} n_p (\varepsilon_p + 2H\mu). \tag{19a}$$

Die Zustandssumme lautet nun

$$S = \sum_{r=0}^{N} \sum_{n_1, \ldots, n_p, \ldots, n_N = 0}^{r} e^{-\frac{1}{kT}\left\{-NH\mu + \sum_{p=1}^{N} n_p (\varepsilon_p + 2H\mu)\right\}}$$

In der zweiten Summe müssen die n_p der Nebenbedingung (17) genügen. Man befreit sich von jeglicher Nebenbedingung, wenn man in der ersten Summe die obere Grenze N durch ∞ ersetzt; dies ist gestattet, weil für tiefe Temperaturen die Zustandssumme rasch konvergiert, so daß ohnehin nur Zustände mit kleinem r, d. h. hoher Magnetisierung eine Rolle spielen. Läßt man nun das erste Summenzeichen von S weg, so ist über die verschiedenen n_p unabhängig von 0 bis ∞ zu summieren, d. h. es wird

$$S = e^{\frac{NH\mu}{kT}} \sum_{n_1 \ldots n_N = 0}^{\infty} \prod_{p=1}^{N} e^{-\frac{n_p}{kT}(\varepsilon_p + 2H\mu)} = e^{\frac{NH\mu}{kT}} \prod_{p=1}^{N} \sum_{n_p = 0}^{\infty} e^{-\frac{n_p}{kT}(\varepsilon_p + 2H\mu)}.$$

Wenn nun

$$\varepsilon_p > 0, \tag{20}$$

so konvergiert $\sum_{n_p}$, und man erhält

$$S = e^{\frac{NH\mu}{kT}} \cdot \prod_{p=1}^{N} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\varepsilon_p + H\mu}{kT}}}. \tag{21}$$

Man sieht nun, weshalb das in § 1 geäußerte Bedenken über die viel zu große Zahl der Energieniveaus (10) unbegründet ist; hätte man nämlich für die n_p nur die Werte 0 und 1 zugelassen, so würde man in (20) unter dem Produktzeichen für tiefe Temperaturen im wesentlichen dasselbe erhalten; dann hätte man aber für gegebenes $r = \sum_{p=1}^{N} n_p$ gerade die richtige Anzahl $\binom{N}{r}$ an Energieniveaus beibehalten. Einen Unterschied bekäme man erst für $H = 0$, und zwar nur für die kleinsten Werte ε_p, aber da gerade für diese die Formel (10) besonders brauchbar wird, ist der Ausdruck (21) der Zustandssumme für tiefe Temperaturen gerechtfertigt.

Das mittlere (nach links gerichtete) magnetische Moment $\overline{M}$ folgt nun in bekannter Weise aus

$$\overline{M} = kT \frac{\partial \lg S}{\partial H} = N\mu - \mu \sum_{p=1}^{N} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p + H\mu}{kT}} - 1}. \tag{22}$$

Diese allgemeine Formel diskutieren wir nun für die verschiedenen Gittertypen:

Für die lineare Kette gilt nach (10)

$$\varepsilon_p = 2J_1 \left(1 - \cos \frac{2\pi p}{N}\right).$$

Zunächst folgt aus (20) wie bei Heisenberg

$$J_1 > 0,$$

d. h. das Austauschintegral muß positiv sein. Aber auch dann wird, wie wir sehen werden, die lineare Kette nicht ferromagnetisch; es ist nämlich

$$\overline{M} = N\mu - \mu \sum_{p=0}^{N-1} \frac{1}{e^{\frac{2J_1\left(1-\cos\frac{2\pi p}{N}\right) + H\mu}{kT}} - 1}.$$

Wenn

$$\beta = \frac{J_1}{kT} \gg 1, \tag{23}$$

so kann man

$$1 - \cos \frac{2\pi p}{N} \quad \text{durch} \quad \frac{1}{2}\left(\frac{2\pi p}{N}\right)^2 = \frac{1}{2}\xi^2$$

ersetzen. Geht man ferner von der Summe zum Integral über, so wird mit

$$\alpha = \frac{H\mu}{kT}$$

$$\overline{M} = N\mu - \mu \frac{N}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi}{e^{\beta\xi^2 + \alpha} - 1} \cong N\mu \left[1 - \frac{1}{2\pi\sqrt{\beta}} \int_0^{\infty} \frac{du}{\sqrt{u}\,(e^{u+\alpha} - 1)}\right].$$

Läßt man das äußere Feld, d. h. α gegen Null gehen, so nähert sich $\overline{M}$ nicht einem endlichen Grenzwert, wie man es bei ferromagnetischem Verhalten verlangen müßte, sondern nimmt bei uns sogar bis $-\infty$ ab, da schließlich das Integral divergiert. In Wirklichkeit nähert es sich natürlich dem Werte Null, den aber unsere Methode, die nur für starke Magnetisierung gültig ist, nicht zu behandeln gestattet.

Setzt man $2\pi k/G = \xi$, $2\pi l/G = \eta$, so folgt ganz analog für das quadratische und hexagonale Flächengitter nach (12) und (13)

$$\overline{M}_a = N\mu - \mu\left(\frac{G}{2\pi}\right)^2 \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} \frac{d\xi\, d\eta}{e^{\beta(\xi^2+\eta^2)+\alpha} - 1} \tag{24}$$

bzw.

$$\overline{M}_b = N\mu - \mu\left(\frac{G}{2\pi}\right)^2 \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} \frac{d\xi\, d\eta}{e^{\beta[\xi^2+\eta^2+(\xi+\eta)^2]+\alpha} - 1}. \tag{24a}$$

Führt man in (24) $\beta(\xi^2+\eta^2) = u$ als neue Variable ein, so wird für $\beta \gg 1$, da $N = G^2$:

$$\overline{M}_a \cong N\mu\left[1 - \frac{1}{2\pi\beta}\int_0^{\infty} \frac{du}{e^{u+\alpha} - 1}\right]. \tag{25}$$

Auch hier divergiert das Integral für $\alpha = 0$, so daß aus demselben Grunde wie bei der linearen Kette kein Ferromagnetismus eintritt.

Trotz der größeren Zahl der zu einem Atom gehörigen Nachbarn zeigt aber auch das hexagonale, wie überhaupt jedes Flächengitter, keinen Ferromagnetismus; setzt man nämlich

$$\xi = \frac{x}{\sqrt{6}} + \frac{y}{\sqrt{2}}, \quad \eta = \frac{x}{\sqrt{6}} - \frac{y}{\sqrt{2}}, \quad \beta(x^2+y^2) = u,$$

so folgt aus (24a)

$$\overline{M}_b \cong N\mu\left[1 - \frac{1}{2\pi\beta}\frac{\sqrt{3}}{3}\int_0^{\infty} \frac{du}{e^{u+\alpha} - 1}\right]. \tag{25a}$$

Das magnetische Moment ist zwar bei gleichem α wegen des Faktors $\sqrt{3}/3 < 1$ größer als beim quadratischen Flächengitter, aber das Verhalten für $\alpha \longrightarrow 0$ bleibt dasselbe.

Anders liegen die Verhältnisse erst beim räumlichen Modell; aus (14) folgt z. B. für das einfach-kubische Gitter mit

$$\frac{2\pi k}{G} = \xi, \quad \frac{2\pi l}{G} = \eta, \quad \frac{2\pi m}{G} = \zeta, \quad \beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2) = u$$

und denselben vereinfachenden Zunahmen wie oben

$$\overline{M}_c(\alpha) = N\mu - \mu\left(\frac{G}{2\pi}\right)^3 \int_0^{2\pi}\int\int \frac{d\xi\, d\eta\, d\zeta}{e^{\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+\alpha} - 1}$$

$$\cong N\mu\left[1 - \frac{1}{4\pi^2\beta^{3/2}}\int_0^{\infty} \frac{\sqrt{u}\, du}{e^{u+\alpha} - 1}\right].$$

Hier nähert sich offenbar für $\alpha \to 0$ $\overline{M}_c$ dem endlichen Wert

$$\overline{M}_c(0) = N\mu\left[1 - \gamma\left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2}\right], \tag{26}$$

wobei

$$\gamma = \frac{1}{4\pi^2}\int_0^\infty \frac{\sqrt{u}\,du}{e^u - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(4\pi n)^{3/2}}, \quad \Theta = \frac{J_1}{k}$$

gesetzt ist. Die Zahl der Nachbarn ist wie beim hexagonalen Flächengitter sechs, und dennoch tritt hier Ferromagnetismus ein, dort aber nicht. Man sieht also, daß nicht nur die Zahl der Nachbaratome, sondern auch ihre Anordnung eine Rolle spielt.

Schließlich läßt sich noch das kubisch innenzentrierte Gitter ganz ähnlich wie das einfach-kubische behandeln. Führt man in (15)

$$\xi = \frac{2\pi k}{G}, \quad \eta = \frac{2\pi l}{G}, \quad \zeta = \frac{2\pi m}{G}$$

und statt ζ die neue Variable $z = \xi + \eta + 2\zeta$ ein, ferner

$$\beta_1 = \frac{J_1}{kT}, \quad \beta_2 = \frac{J_2}{kT}, \quad u = (\beta_1 + \beta_2)(\xi^2 + \eta^2 + z^2),$$

so wird für $\beta_1 \gg 1$, $\beta_2 \gg 1$

$$\overline{M}_d(\alpha) = N\mu\left[1 - \frac{1}{4\pi^2(\beta_1+\beta_2)^{3/2}} \cdot \frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{\sqrt{u}\,du}{e^{u+\alpha} - 1}\right]$$

und für $\alpha \to 0$

$$\overline{M}_d(0) = N\mu\left[1 - \frac{\gamma}{2}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2}\right], \tag{27}$$

wobei nun $\Theta = \dfrac{J_1 + J_2}{k}$ gesetzt ist.

Für wachsende Temperaturen nimmt die so berechnete Sättigungsmagnetisierung, wie zu erwarten war, ab; den Curiepunkt, wo sie den Wert Null erreicht, gestatten die Formeln (26), (27) nicht exakt zu berechnen, da unsere Methode für diesen Fall versagt; offenbar bestimmen sie aber seine Lage angenähert durch

$$T_C \sim \Theta,$$

was, wie bei Heisenberg, bei plausiblen Annahmen über die Größe der Austauschenergien zu der beobachteten Größenordnung der Curiepunkte führt.

Dagegen sind unsere Formeln brauchbar für den Verlauf der Sättigungsmagnetisierung bei tiefen Temperaturen; zum Vergleich geben wir an, was nach der Weissschen Theorie folgt, wenn man als Gesetz für das paramagnetische Verhalten annimmt

a) die Langevinsche Funktion $\mathrm{Ctg}\,\alpha - 1/\alpha$:

$$\frac{\overline{M}}{\overline{M}_0} \sim 1 - \frac{T}{\Theta};$$

b) die Funktion $\mathrm{Tg}\,\alpha$:

$$\frac{\overline{M}}{\overline{M}_0} \sim 1 - 2 \cdot e^{-\frac{\Theta}{T}};$$

c) wir hätten zu wählen:

$$\frac{\overline{M}}{\overline{M}_0} \sim 1 - \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2}.$$

Θ ist in allen drei Fällen eine Temperatur von der Größenordnung des Curiepunktes, $\overline{M}_0$ die Sättigungsmagnetisierung am absoluten Nullpunkt. Aus den experimentellen Daten* läßt sich wohl der Fall a ausschließen, im übrigen aber vorläufig keine eindeutige Darstellung entnehmen. Seinem allgemeinen Charakter nach scheint das $T^{3/2}$-Gesetz jedenfalls den Beobachtungen zu entsprechen**.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich Herrn Prof. Kramers herzlich für die freundliche Aufnahme danken, die ich bei ihm gefunden habe, sowie für sein stetes Interesse an der vorliegenden Arbeit; ebenso danke ich dem Lorentzfonds für die Möglichkeit, in Holland zu arbeiten.

Utrecht, Physisch Laboratorium der Rijks-Universiteit, 28. Jan. 1930.

* Vgl. z. B. P. Debye, Handb. d. Radiologie 6, 597.

** P. Debye, Ann. d. Phys. 81, 1154, 1926, hat darauf hingewiesen, daß die Langevinsche Funktion das paramagnetische Verhalten bei tiefen Temperaturen nicht richtig wiedergeben kann, da sie zu einer Verletzung des Nernstschen Wärmesatzes führen würde. Dagegen überzeugt man sich leicht, daß in den beiden Fällen b und c die Entropie für tiefe Temperaturen endlich bleibt und der Nernstsche Satz erfüllt ist. Auf diesen Umstand hat mich Herr Prof. Debye freundlicherweise aufmerksam gemacht.

Über eine Abänderung der Drehkristallmethode zur Untersuchung der Kristallstruktur mit Röntgenstrahlen.

Von **W. Linnik** in Leningrad.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1930.)

Durch Drehen des Kristalls während der Aufnahme um zwei Achsen werden Diagramme erhalten, welche die Symmetrie des Kristalls wiedergeben und für die Untersuchung der Kristallstruktur verwendet werden können.

Von allen Methoden zur Erforschung der Kristallstruktur mit Röntgenstrahlen liefert nur das Lauediagramm die Möglichkeit, die Symmetrie des Kristalls unmittelbar zu bestimmen. Die Entzifferung der nach dem Laueschen Verfahren gemachten Aufnahmen ist aber infolge der Kompliziertheit der entstehenden Diagramme und der Abhängigkeit der Flecke vom kontinuierlichen Spektrum mit recht großen Schwierigkeiten verbunden. Um über die Symmetrie des Kristalls zu urteilen, ist es außerdem notwendig, ihn bei der Aufnahme recht genau einzustellen. Das Ermitteln der Symmetrieachse im Kristall wird ganz besonders kompliziert, wenn der auf den Kristall auffallende Strahl mit der Symmetrieachse des Kristalls einen beträchtlichen Winkel bildet.

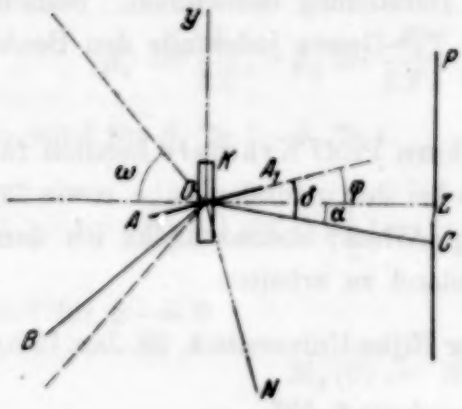


Fig. 1.

Die hier beschriebene Anordnung gibt die Möglichkeit, mittels Röntgenstrahlen Diagramme zu erhalten, deren Entzifferung verhältnismäßig leicht ist, die die Symmetrie des Kristalls wiedergeben und die es gestatten, auf eine recht einfache Weise die Lage der Symmetrieachsen im Kristall mit genügender Genauigkeit festzustellen.

Betrachten wir einen kleinen, mit einer photographischen Platte P fest verbundenen Kristall K (Fig. 1). Auf den Punkt O des Kristalls falle ein Röntgenstrahlenbündel, welches sich derartig bewegt, daß es während eines gewissen Zeitintervalls einen bestimmten Raumwinkel, dessen Scheitel im Punkte O liegt, gleichmäßig erfüllt. In allen Fällen werden, wenn die Braggsche Bedingung erfüllt ist, die Strahlen von den Netzebenen des Kristalls reflektiert. Eine jede der reflektierenden Netzebenen gibt auf der Platte eine Anzahl von unterbrochenen Linien-

spektren verschiedener Ordnung. Damit das direkte Strahlenbündel nicht eine gleichmäßig starke Schwärzung der Platte verursacht, ist es notwendig, das Strahlenbündel nach Durchgang durch den Kristall mittels eines seiner Bewegung folgenden Schirmes zu begrenzen.

In Fig. 2 sind derartige Spuren der von den Würfelseiten eines Steinsalzkristalls reflektierten Strahlen zu sehen. Das Diagramm gibt eine Vorstellung von der Symmetrie des Kristalls und erlaubt, die Gitterkonstante zu bestimmen. Außerdem können wir dem Diagramm, wie weiter ersichtlich, die Richtung der Symmetrieachse im untersuchten Steinsalzkristall entnehmen. Die hellen Linien entsprechen K_α-Strahlen, die sie begleitenden schwächeren Linien sind Spuren der K_β-Strahlen. Die verwaschenen Streifen in der Mitte des Diagramms gehören dem kontinuierlichen Spektrum an.

Fig. 2. Steinsalz.

Betrachten wir nun die Beziehungen zwischen den die Lage der Linien auf der Platte bestimmenden Parametern und den übrigen im Experiment auftretenden Größen. Der im Innern des Kristalls liegende Punkt O (Fig. 1) bilde den Koordinatenanfangspunkt; die Z-Achse falle in die Normale zur photographischen Platte P, die Y-Achse liege in der Zeichnungsebene und die X-Achse sei normal zu dieser Ebene. Es sei AA_1 eine der durch die X-Achse gehenden Netzebenen des Kristalls, OB der einfallende und OC der von der Ebene AA_1 reflektierte Strahl.

Wir führen die Bezeichnungen ein: $\alpha =$ Winkel zwischen dem reflektierten Strahl und der Z-Achse, $\varphi =$ Winkel zwischen der Ebene AA_1 und der Z-Achse, $\delta =$ einem der Braggschen Bedingung genügenden Winkel (Glanzwinkel), $\omega =$ Öffnungswinkel des die Bewegung des einfallenden Strahles begrenzenden Kegels, $r = OZ =$ Abstand zwischen Kristall und Platte, $d =$ Gitterkonstante.

Die von der Ebene AA_1 reflektierten, der Braggschen Bedingung

$$2d \sin \delta = n\lambda \tag{1}$$

genügenden Strahlen liegen auf der Mantelfläche eines Kreiskegels, dessen Öffnungswinkel $90^0 - \delta$ ist und dessen Achse in die Normale ON zur Ebene AA_1 fällt.

Bei dem von uns angenommenen Koordinatensystem wird die Gleichung dieses Kegels:

$$x^2 \sin^2 \delta + y^2 (\sin^2 \delta - \cos^2 \varphi) + yz \sin 2\varphi + z^2 (\sin^2 \delta - \sin^2 \varphi) = 0. \tag{2}$$

Wenn wir in dieser Gleichung $z = r$ setzen, so erhalten wir die Gleichung der Schnittlinie dieses Kegels mit der Ebene der photographischen Platte P, d. h. die Gleichung der Linie auf dem Diagramm:

$$x^2 \sin^2 \delta + y^2 (\sin^2 \delta - \cos^2 \varphi) + y r \sin 2\varphi + r^2 (\sin^2 \delta - \sin^2 \varphi) = 0. \quad (3)$$

Die Gleichung des die einfallenden Strahlen begrenzenden Kegels ist

$$x^2 + y^2 = z^2 \operatorname{tg}^2 \omega. \quad (4)$$

Da bei gegebener Wellenlänge λ und Gitterkonstante a der einfallende und der reflektierte Strahl auf derselben Kegelfläche (2) liegen müssen, so wird die Länge der Linien auf der Aufnahme durch den Schnitt des Kegels (2) mit dem Kegel (4) bestimmt. Aus den angeführten Beziehungen für den von zwei Geraden, Schnittlinien der Kegel (2) und (4), gebildeten Winkel $2s$, d. h. den Winkel, unter welchem die Enden der Linien auf der Platte von O aus zu sehen sind, erhalten wir den folgenden Ausdruck:

$$\cos^2 s = \frac{\cos^2 \omega + \sin^2 \delta}{\cos^2 \varphi}. \quad (5)$$

Wenn der Winkel $\varphi = 0$ ist, d. h. wenn die Ebene $A A_1$ durch die Normale $O Z$ zur Platte P geht, so werden die Linien zu Hyperbeln:

$$y^2 \operatorname{ctg}^2 \delta - x^2 = r^2 \quad (6)$$

Natürlich sind alle Linien (6) für diese Ebenen auf dem Diagramm durch einen Kreis vom Halbmesser $r \operatorname{tg} \omega$ begrenzt. Dies ermöglicht die Ebenen zu bestimmen, denen die Linien (6) entstammen.

Wenn die Symmetrieachse des Kristalls in die Z-Achse fällt oder mit ihr einen Winkel von einigen Grad bildet, so entsteht auf dem Diagramm eine symmetrische, aus Hyperbeln zusammengesetzte Figur, wie dies aus den wiedergegebenen Aufnahmen ersichtlich ist.

Selbstverständlich bleibt alles Gesagte bestehen, wenn wir, statt den durch den Punkt O gehenden Strahl zu bewegen, das aus Platte P und Kristall K gebildete System um den Punkt O bei unbeweglichem Strahl drehen.

Hier wird die praktische Ausführung des Experiments einfacher und bequemer.

Wir gehen jetzt zur Beschreibung der Einrichtung über, mittels welcher die obenerwähnte Anordnung ausgeführt und die beigelegten Diagramme erhalten wurden.

Ein $\sqcap$-förmiger Bügel T (Fig. 3) dreht sich um eine horizontale Achse; seine Zapfen M und M_1 liegen in Öffnungen der an der Scheibe D befestigten Ständer L und L_1. Die Scheibe D ist auf das Ende der

vertikalen Achse A aufgeschraubt, um welche sich folglich der obere Teil der Vorrichtung dreht. Der Zapfen M hat eine Öffnung, in welcher der Kristall so befestigt wird, daß der Schnittpunkt der beiden Drehachsen des Apparats im Kristall liegt. Am andern Ende des Bügels T ist ein Halter für die photographische Platte P befestigt, so daß die Platte P zur horizontalen Drehachse normal ist.

Mit dem Zapfen M_1 kann ein Schneckenrad S fest verbunden werden, welches in eine ein kleines Sperrad tragende Schnecke eingreift. Dies Sperrad wird jedesmal, wenn der Ständer L_1 an der mit einer entsprechenden Führung versehenen Säule N vorübergeht, mittels eines einfachen Mechanismus um einen Sperrzahn gedreht. Mittels des Hebels R und des Kurbelmechanismus F wird der ganze obere Teil des Apparats um die Achse A um den Winkel ω nach beiden Seiten von der Mittellage gedreht (der Winkel ω ist 30 bis 45°).

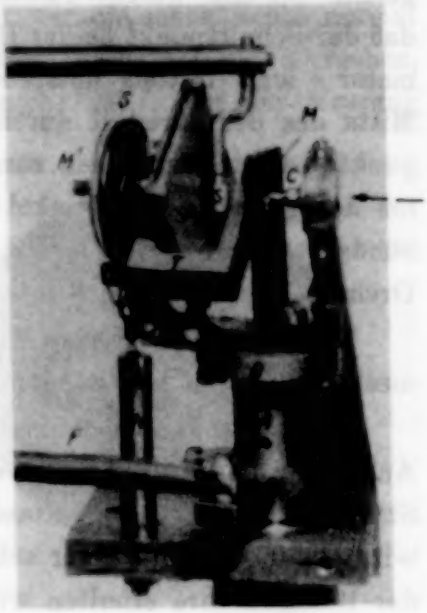


Fig. 3.

Infolgedessen führt der den Kristall und die photographische Platte tragende Bügel T folgende Bewegungen aus: mittels des vom Motor getriebenen Kurbelmechanismus schwingt er um die vertikale Achse A, wobei er bei jeder Schwingung durch Eingreifen des Schneckengetriebes um einen gewissen kleinen Winkel um die horizontale Achse gedreht wird.

Auf den Kristall fällt ein Strahlenbündel, das aus dem Fenster einer Röntgenröhre austritt und durch eine schmale, dicht am Kristall am Ende eines kleinen Kollimators c aufgestellte Blende begrenzt wird.

Ein unbeweglicher Schirm s schützt die Platte vor dem durch den Kristall gehenden direkten Strahlenbündel.

Das auf den Kristall auffallende Strahlenbündel braucht nur unmittelbar am Kristall schmal zu sein. Deshalb wird es nur von einer Blende begrenzt, und die vertikale Drehachse wird zur Erhaltung größtmöglicher Intensität so nahe als möglich an dem Fenster der Röntgenröhre angeordnet. Diese Annäherung wird nur durch die Größe des Schirmes s begrenzt, die nicht zu groß zu sein braucht, was bei genügend kleinem Antikathodenfleck leicht zu erreichen ist.

Wenn der Mechanismus für eine so lange Zeit in Bewegung gesetzt wird, bis der Bügel T sich um 180^0 gedreht hat, so wird das Röntgenstrahlenbündel in dem mit dem Kristall und der Platte verkoppelten Raum stetig alle möglichen Lagen einnehmen innerhalb eines Raumwinkels, welcher von dem Kegel begrenzt ist, dessen Scheitel im Schnittpunkt der Drehachsen des Apparats liegt und dessen Öffnungswinkel dem Winkel ω beim Schaukeln um die vertikale Achse gleich ist. Während dieser Zeit entsteht auf der Platte das erwähnte Liniensystem.

Vor der Aufnahme eines Diagramms werden folgende Justierungen ausgeführt: der zu untersuchende Kristall wird in der Form einer ungefähr 0,2 mm dicken Platte innerhalb des Zapfens M so aufgestellt, daß der Schnittpunkt beider Drehachsen in seiner Mitte liegt. Der Kollimator c wird mittels entsprechender Schrauben so angeordnet, daß die Mitte des den Kristall durchsetzenden Strahles auch mit dem Schnittpunkte beider Drehachsen zusammenfällt. Schließlich wird das Schaukeln um den gewünschten Winkel ω symmetrisch zum auffallenden Strahlenbündel einreguliert. Der Bügel T wird so eingestellt, daß er bei einer Drehung um 180^0 den Schirm s nicht berührt.

Nach dieser Justierung schaltet man den Antriebsmotor des Kurbelmechanismus ein und exponiert.

Nach Beendigung der Exposition wird der Apparat gegen die vertikale Achse fest eingestellt, so daß die horinzontale Achse mit dem einfallenden Strahlenbündel ungefähr zusammenfällt. An die Stelle des kleinen Schirmes s wird ein anderer mit einer schmalen Öffnung gebracht. Beim Einschalten der Röntgenröhre erhalten wir ein schmales, von der Blende c und dieser Öffnung begrenztes Strahlenbündel. Wenn wir dann den Bügel T um die horizontale Achse drehen, so erhalten wir auf der Platte einen kleinen Kreis (wegen des Schirmes nicht vollständig), welcher den Schnittpunkt der Drehachse mit der Platte bestimmt.

Bei auf diese Weise gemachten Aufnahmen erhält man Diagramme der reziproken Gitter des Kristalls*.

Die Lage der Netzebenen im Kristall wird bestimmt sein, wenn wir für jede Aufnahme der Linie die Winkel φ und α ermitteln. Unmittelbar aus der Aufnahme werden die Winkel $\alpha = \delta - \varphi$ bestimmt. Doch kann man aus der Länge der Linie, die durch den Winkel s gegeben wird, nach Gleichung (6) die Winkel δ und φ annähernd finden, und weiter können aus der symmetrischen Linie oder einer Linie zweiter Ordnung

* Die Diagramme sind den „P-Patterns“ von Kikuchi ähnlich.

die Winkel δ und φ genau ermittelt werden. Die Richtigkeit der Indentifizierung der Linien wird durch Messung des Abstandes der von einer und derselben Ebene reflektierten Linien K_α und K_β geprüft.

Falls der Winkel φ 10^0 nicht übersteigt, ist es leicht, auf der Aufnahme zwei Linien erster Ordnung zu finden, die zu demselben Netzebenensystem gehören. In diesem Falle ist die Bestimmung der Winkel δ und φ einfacher.

Mittels der beschriebenen Vorrichtung wurde eine Reihe Diagramme von Steinsalz, Quarz und anderen Kristallen erhalten. Einige davon sind in der Fig. 4 und folgenden wiedergegeben.

Die Aufnahme (Fig. 4) wurde mit einer zur optischen Achse normal geschnittenen Quarzplatte erhalten. Aus dem Diagramm ist zu ersehen, daß der Quarz eine dreizählige Symmetrieachse hat. Aus der Messung

Fig. 4. Quarz ⊥ zur optischen Achse.

Fig. 5.

der Abstände zwischen den Scheiteln der einen Stern bildenden Hyperbeln erhalten wir die Abstände für die der optischen Achse parallelen Netzebenen. Aus der Größe der Verschiebung des zentralen Kreises gegen das Symmetriezentrum der Figur schließen wir, daß die Symmetrieachse des Kristalls mit der horizontalen Achse des Apparats den Winkel $3{,}0^0$ bildet.

In der Aufnahme (Fig. 5), die mit einer Quarzplatte gemacht wurde, deren Symmetrieachse mit der Drehachse des Apparats einen Winkel von etwa 8^0 bildete, sieht man, daß die Symmetrie der Figur beim Drehen des Kristalls verhältnismäßig wenig verletzt wird.

Die Aufnahme (Fig. 6) gibt die Lage der der elektrischen Achse des Quarzes parallelen Ebenen. Darunter sind auch Ebenen, die der optischen Achse parallel sind. Die ihnen entsprechenden Linien sind leicht mit

ähnlichen Linien der Fig. 4 zu identifizieren; die Linien b und b' (Fig. 6) entsprechen nämlich den Grundhyperbeln der Fig. 4.

Die Aufnahme (Fig. 7) gibt die Lage der zur Prismenebene des Quarzes normalen Ebenen; hier entsprechen die Linien c und c' den Linien a und a' der Fig. 4.

Fig. 6. Quarz ⊥ zur elektrischen Achse.

Fig. 7. Quarz ⊥ zur Prismenebene.

Alle diese Anfnahmen wurden mittels K_α-Strahlen des Kupfers gemacht. Der Abstand zwischen der Platte und dem Kristall K war 17 mm.

Zum Schluß erfülle ich die angenehme Pflicht, dem Direktor des Optischen Staatsinstituts, Akademiker Prof. Roschdestwensky, für sein ständiges Interesse sowohl für diese wie auch für meine sonstigen Arbeiten meinen herzlichen Dank zu sagen.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut.

Die Erhöhung des lichtelektrischen Effektes von Kalium durch Wasserstoff*.

Von **R. Fleischer** und **H. Teichmann** in Dresden.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1930.)

Es werden Versuche beschrieben, die den Schluß zulassen, daß zur Herstellung einer lichtelektrisch hochempfindlichen Kalium-Wasserstoffkathode die Einwirkung von molekularem Wasserstoff auf Kaliumdampf notwendig ist.

Die Arbeiten von R. Suhrmann**, R. Fleischer*** und N. Campbell**** haben das Problem der lichtelektrischen Empfindlichkeitssteigerung von Kalium durch Wasserstoff wieder aufgegriffen. Suhrmann glaubt in den beiden angeführten Arbeiten nachweisen zu können, daß nicht molekularer Wasserstoff, sondern H^+-Ionen die Selektivität des Kaliums bei 436 mμ hervorrufen. Im Gegensatz dazu vertritt Fleischer (l. c.) in Übereinstimmung mit Campbell (l. c.) die Ansicht, daß die Bildung von selektivempfindlichem Kalium — welcher Art die Bindung zwischen K und H ist, bleibt zunächst dahingestellt — an das gleichzeitige Vorhandensein von Wasserstoff und Kalium in Dampfform gebunden ist. Seine Annahmen fußen auf Beobachtungen bei der Sensibilisierung von Kaliumzellen. Diese lassen jedoch die Frage offen, ob der Wasserstoff neutral sein kann oder ionisiert sein muß. Die unten mitgeteilten Messungen sollen darauf eine Antwort geben.

Zu diesem Zwecke versuchten wir, bei 436 mμ selektivempfindliche Kaliumschichten auf folgende Arten herzustellen: 1. durch Aufdampfen von entgastem Kalium auf eine Platinfolie und nachträglichem Einlassen von neutralem Wasserstoff; 2. durch Aufdampfen von entgastem Kalium auf eine mit neutralem Wasserstoff übersättigte Kaliumschicht; 3. durch Aufdampfen von entgastem Kalium in einer Wasserstoffatmosphäre auf eine blanke Platinunterlage; 4. durch Wiederholung der Suhrmannschen Versuche.

Versuchsanordnung. Wir verwenden eine Zelle†, die im wesentlichen der von Suhrmann** angegebenen gleicht (Fig. 1).

---

* Vorgetragen zur Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der D. Phys. Ges. am 11. Januar 1930 zu Breslau.

** R. Suhrmann und H. Theissing, ZS. f. Phys. **52**, 453, 1928; R. Suhrmann, Phys. ZS. **29**, 811, 1928.

*** R. Fleischer, Phys. ZS. **30**, 320, 1929.

**** N. Campbell, ebenda **30**, 357, 1929.

† Die Zelle stellte Herr Glasbläsermeister Max Möbius, Dresden-A. 24, her.

Pt ist eine 0,01 mm starke Platinfolie von 1,05 cm² Oberfläche. Diese kann mit Hilfe der Zuführungen (Einschmelzung aus 1 mm starkem Platindraht) L_1 und L_2 geglüht oder an das eine Quadrantenpaar des Elektrometers gelegt werden. Auf die Folie wird von V aus Kalium aufgedampft. Das Kalium gelangt durch den Ansatz A nach V, nachdem es bereits zwei langsame Destillationen bei einem Drucke von 10^{-6} mm Hg durchgemacht hat.

W_1, W_2 sind gekreuzte Wolframdrähte von 2,5 cm Länge und 0,2 mm Durchmesser. Ihr Abstand voneinander beträgt 1,5 cm, der Abstand des oberen von der Platinfolie 8 cm. Sie dienen zur Erzeugung von Ionen durch Elektronenstoß. Dabei benutzten wir W_2 als Glühkathode, W_1 als Gitter.

Beim Aufdestillieren des Kaliums auf die Platinfolie beschlagen sich gleichzeitig die Wände der Zelle. Dieser Beschlag wird als Auffangeelektrode

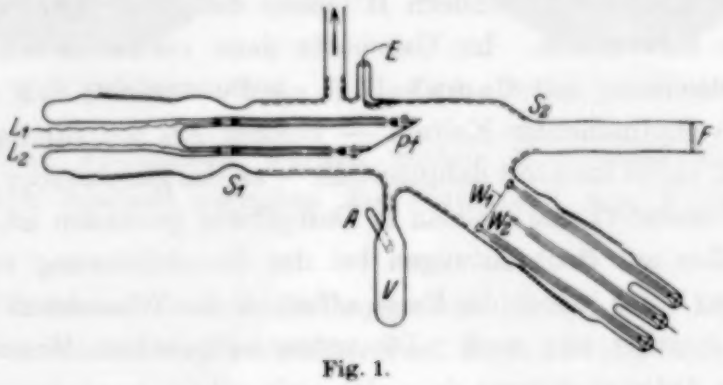


Fig. 1.

benutzt, an die über die Einschmelzung E ein Potential angelegt werden kann. Um einen sicheren Kontakt zu gewährleisten, steht die Einschmelzung E mit einem Platinblech in Verbindung, das durch einen Glastropfen an die Zellwandung angeheftet ist, wie es der eine von uns* angegeben hat. Die Einschnürungen S_1 und S_2 verhindern, daß ein Kaliumniederschlag die Platinfolie mit der Auffangeelektrode leitend verbindet, bzw. das Fenster F beschlägt. Dieses besteht aus einer eingeschmolzenen, planparallelen Glasplatte, die, 2 mm stark, bei 302 mμ noch 15% des aufgestrahlten Lichtes hindurchläßt.

Als Lichtquelle verwenden wir eine Quarzquecksilberlampe für 220 Volt von Heraeus, deren Licht ein Leissscher Quarzdoppelmonochromator zerlegt. In den austretenden Lichtstrahl, der auf die Platinfolie fällt, kann eine Zeisssche Thermosäule gebracht werden; diese steht mit einem Panzergalvanometer nach Paschen in Verbindung und ist mit einer Hefnerkerze auf Kalorien geeicht.

* Horst Teichmann, Ann. d. Phys. (5) **1**, 1069, 1929.

Ein Hallwachssches Quadrantenelektrometer mit einer Empfindlichkeit von 8 bis 650 Skalenteilen pro Volt bei 0 bis 20 Volt Nadelspannung und 2,75 m Skalenabstand dient zur Messung der Potentialdifferenz, die der lichtelektrische Strom beim Durchfließen eines Widerstandes von $5 \cdot 10^9$ Ohm hervorruft.

Versuchsergebnisse. 1. Um die Ergebnisse von Suhrmann* über die Einwirkung von molekularem Wasserstoff nachzuprüfen, wird gut entgastes Kalium auf die ebenfalls entgaste Platinfolie in dünner Schicht aufgedampft. Dann ist die spektrale Verteilung der lichtelektrischen

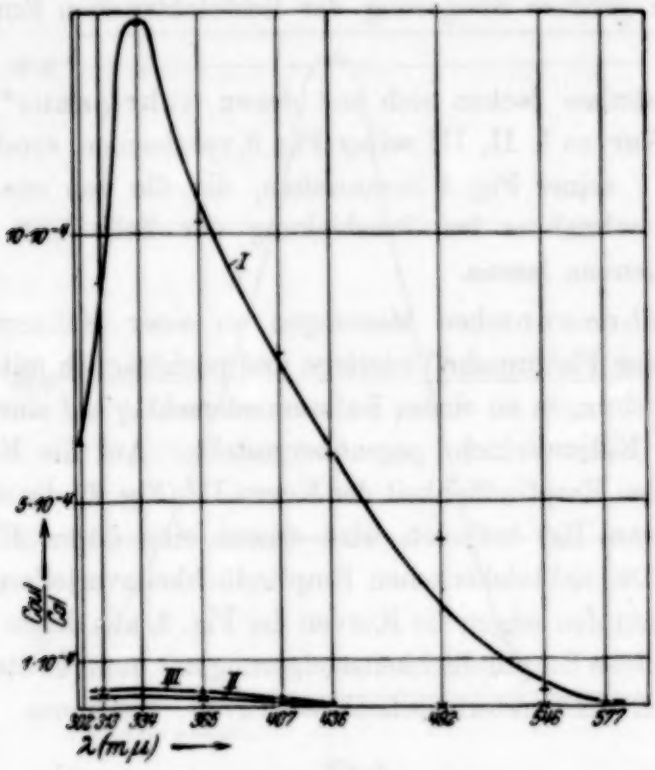


Fig. 2.

Empfindlichkeit dieser Kaliumschicht gemessen und schließlich besonders gereinigter Wasserstoff, der zuletzt eine in flüssige Luft tauchende Ausfriertasche durchströmt, unter einem Druck von 15 mm Hg in die Zelle gelassen worden. Das Kalium bleibt 15 Minuten der Einwirkung des Wasserstoffs überlassen. Dann wird der Wasserstoff abgepumpt und abermals die spektrale lichtelektrische Empfindlichkeitsverteilung gemessen. Dieselbe ist nach 24 Stunden nochmals aufgenommen worden. Der Verlauf der drei gemessenen Kurven ist aus Fig. 2 ersichtlich.

* R. Suhrmann und H. Theising, ZS. f. Phys. **52**, 453, 1928.

Das Maximum der Kurve I liegt bei 334 mμ, eine Lage, die durch die Entgasung des Kaliums nach den Untersuchungen des einen von uns* erklärt werden kann. Der Einfluß des H_2 bewirkt eine starke Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit, die wir auf Übersättigung der dünnen Kaliumschicht mit Wasserstoff zurückführen (vgl. auch die in ZS. f. techn. Phys. **3**, 133, 1926 mitgeteilten Ergebnisse). Der Zustand, der durch Kurve II charakterisiert ist, bleibt ungefähr erhalten, wenn diese Kaliumschicht 24 Stunden im Vakuum (10^{-6} mm Hg) sich selbst überlassen bleibt. Wie aus Kurve III hervorgeht, findet nur eine langsame Änderung der Gasverhältnisse in und auf der Kaliumschicht statt. Eine raschere müßte eine wesentlich größere Steigerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit hervorrufen.

Diese Ergebnisse decken sich mit denen Suhrmanns**, wenn wir nicht nur die Kurven I, II, III seiner Fig. 3 vergleichen, sondern auch die Kurven 6 und 7 seiner Fig. 4 heranziehen, die die von uns beobachtete Empfindlichkeitsabnahme bei Beschickung der Zelle mit molekularem Wasserstoff erkennen lassen.

2. Den Suhrmannschen Messungen an einer Kaliumschicht, aufgedampft auf eine Platinmohr-Unterlage und nachträglich mit H_2 beladen, werden Untersuchungen an einem Kaliumniederschlag auf einer bereits mit H_2 gesättigten Kaliumschicht gegenübergestellt. Auf die Kaliumschicht mit der spektralen Empfindlichkeit der Kurve III (Fig. 2), die sich im Hochvakuum (10^{-6} mm Hg) befindet, wird erneut eine dünne Kaliumschicht aufgedampft. Die lichtelektrischen Empfindlichkeitsverteilungen vor und nach dem Aufdampfen zeigen die Kurven der Fig. 3, aus denen man ersieht, daß eine wesentliche Empfindlichkeitssteigerung mit dem für die Einwirkung von Wasserstoff charakteristischen selektiven Maximum bei 436 mμ eintritt.

Unser Versuch unterscheidet sich von dem Suhrmanns in folgendem wesentlichen Punkte: Wir dampften das Kalium auf die bereits mit Wasserstoff gesättigte Schicht, so daß dampfförmiges Kalium mit dem H_2 der Unterlage unmittelbar in Berührung kommt, während Suhrmann den Wasserstoff erst nach dem Niederschlagen des Kaliums in die Zelle läßt. Der eben erwähnte Suhrmannsche Versuch verläuft unserer Auffassung nach unter denselben Bedingungen wie der von uns unter 1. mitgeteilte.

---

* R. Fleischer und H. Dember, ZS. f. techn. Phys. **3**, 133, 1926; R. Fleischer, Ann. d. Phys. (4) **82** 75, 1927.

** R. Suhrmann und H. Theissing, ZS. f. Phys. **52**, 453, 1928.

3. Die in einer früheren Arbeit vertretene Ansicht*, daß der Einwirkung von H_2 auf dampfförmiges Kalium die Erhöhung der lichtelektrischen Empfindlichkeit und insbesondere der Selektivität bei 436 mμ zuzuschreiben ist, findet bereits im zweiten Versuch eine Stütze. Zur weiteren Klärung dieser Frage dampften wir auf die jedesmal frisch ausgeglühte Platinfolie Kalium einmal im Hochvakuum (10^{-6} mm Hg) und dann in einer Wasserstoffatmosphäre von 10^{-2} mm Hg auf.

Kurve I in Fig. 4 stellt die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der im Hochvakuum hergestellten Schicht dar. Das selektive Maximum liegt bei

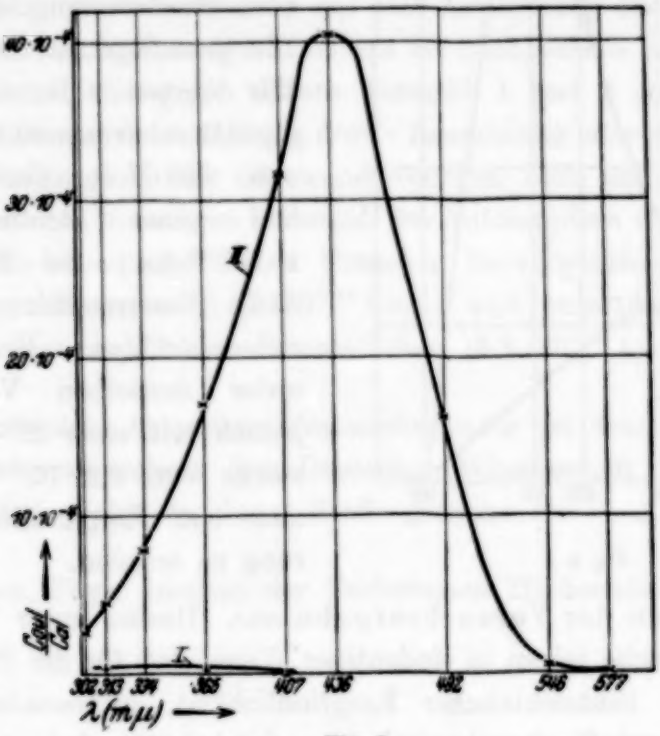


Fig. 3.

365 mμ, wie es entgastem Kalium entspricht (s. oben). Kurve II gibt die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der in der H_2-Atmosphäre erzeugten Kaliumschicht wieder. Man erkennt die starke Erhöhung der Empfindlichkeit und die Verlagerung des selektiven Maximums nach der „charakteristischen" Wellenlänge 436 mμ. Dieser Versuch ist eine weitere Bestätigung der oben vertretenen Ansicht.

4. Die Versuche Suhrmanns** über den Einfluß von H^+-Ionen widersprechen an sich unserer Auffassung nicht, da man annehmen kann,

* R. Fleischer, Phys. ZS. **30**, 320, 1929.
** R. Suhrmann, ebenda **29**, 811, 1928.

daß durch das lang andauernde Ionenbombardement die Oberfläche der K-Schicht zerstäubt wird und dadurch dampfförmiges Kalium Gelegenheit hat, mit dem noch vorhandenen molekularen Wasserstoff in Berührung zu kommen. Es ist uns nicht gelungen, die Resultate Suhrmanns zu reproduzieren, obwohl versucht worden ist, die Messungen mit den von ihm angegebenen Daten zu wiederholen. Leider fehlt eine Angabe der Stärke des bombardierenden Ionenstromes, die für eine Wiederholung der Versuche von grundlegender Bedeutung ist. Wir führten z. B. ein halbstündiges Bombardement mit H^+-Ionen von 300 Volt Geschwindigkeit und einer Stromstärke von $1 \cdot 10^{-10}$ Amp. bei 10^{-3} mm Hg-Säule Wasserstoffdruck, und ein siebenstündiges Bombardement unter denselben Verhältnissen, jedoch mit einer H^+-Ionenstromstärke von $3{,}2 \cdot 10^{-8}$ Amp. aus, ohne eine Empfindlichkeitssteigerung zu erzielen.

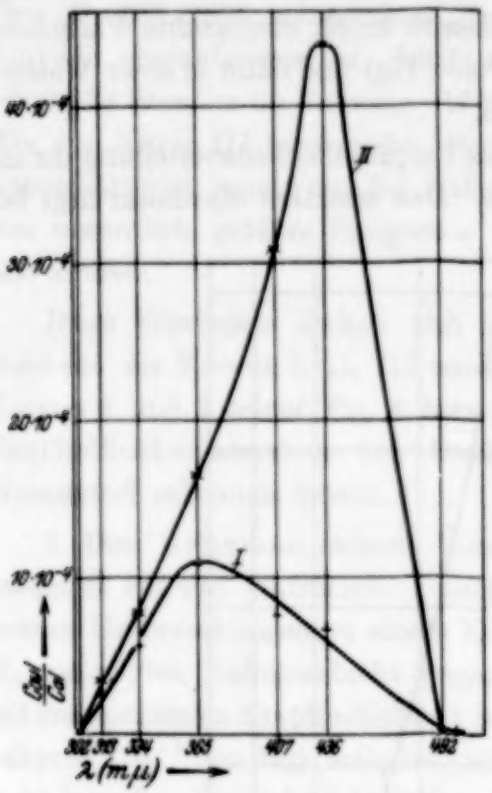


Fig. 4.

Diskussion der Versuchsergebnisse. Unsere unter 1. bis 3. angeführten Versuche zeigen in eindeutiger Weise, daß für die Bildung einer Schicht hoher lichtelektrischer Empfindlichkeit, insbesondere der für Kalium—Wasserstoff charakteristischen Selektivität bei 436 mμ, das gleichzeitige Vorhandensein von Kaliumdampf und molekularem Wasserstoff notwendig ist. Die Bildung der Schicht geht um so rascher vor sich, je höher der Kaliumdampfdruck ist. Überläßt man nach der Destillation Kaliumzellen, die mit Wasserstoff von geringem Druck gefüllt sind, bei Zimmertemperatur sich selbst, so müssen sie der eben entwickelten Anschauung nach nur langsam empfindlicher werden. Das steht in Übereinstimmung mit bereits früher von Wiedmann* und Fleischer** gemachten Beobachtungen.

---

* G. Wiedmann, Verhandl. d. D. Phys. Ges. **18**, 333, 1916.
** R. Fleischer und H. Dember, ZS. f. techn. Phys. **3**, 133, 1926.

Die Folgerung Suhrmanns, H^+-Ionen als Ursache für das Auftreten der lichtelektrischen spektralen Selektivität des Kaliums aufzufassen, halten wir für zu weitgehend. Denn unsere unter 4. mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß die von Suhrmann beobachtete Steigerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit nur bei Ionenströmen eintreten kann, welche die von uns angewandte Größenordnung ($3{,}2 \cdot 10^{-8}$ Amp.) wesentlich übertreffen müssen. Nach unserer Auffassung wird bei Verwendung stärkerer Ionenströme genügend Kalium durch den Aufprall der Ionen verdampft, um den für das Zustandekommen der hochempfindlichen Schicht notwendigen Kaliumdampfdruck hervorzurufen. Es besteht auch noch die Möglichkeit, diese Kaliumdampfdruckerhöhung auf eine Erwärmung der die Auffangeelektrode bildenden Kaliumschicht seitens der Glühkathode zurückzuführen.

Ein Einwand, der gegen unsere Versuche 1 und 2 gemacht werden könnte, nämlich eine Ionenbildung durch Erwärmung oder durch reibungselektrische Vorgänge an der Glaswand zwischen Zelle und Vorlage anzunehmen, ist durch Messungen während des Aufdampfens widerlegt. Denn der durch die eben angeführten Ursachen hervorgerufene Strom liegt seiner Größenordnung nach ($7 \cdot 10^{-11}$ Amp.) weit unter den oben als unwirksam erkannten höheren Stromstärken ($3{,}2 \cdot 10^{-8}$ Amp.).

Der verwendete Quarzdoppelmonochromator ist dem einen von uns von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden, wofür an dieser Stelle gedankt sei.

Dresden, Phys. Institut der Technischen Hochschule, Januar 1930.

Die Ionisierungsspannungen von Atomkonfigurationen mit zwei Elektronen.

Von **B. N. Finkelstein** in Dnepropetrowsk.

(Eingegangen am 1. Februar 1930.)

Die Hylleraassche Formel (1) liefert für die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms $E_k = 15{,}6$ kcal/Mol. — Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, Beziehungen zwischen den Elektronenaffinitäten höherer Atome aufzustellen.

In einer unlängst unter demselben Titel erschienenen kurzen Mitteilung hat Egil A. Hylleraas* über eine Methode für die Berechnung der Ionisierungsspannungen von Atomsystemen mit zwei Elektronen berichtet und die Formel

$$J = Rh\left[Z^2 - \frac{5}{4}Z + 0{,}31455 - 0{,}0147\,\frac{1}{Z}\right], \tag{1}$$

die die dritte Näherung darstellt, angeführt. Hier bedeutet Z (eine ganze Zahl!) die Atomnummer.

Hylleraas hat die Ionisierungsspannungen vom einfach ionisierten Lithium Li^+ ($Z = 3$) und vom zweifach ionisierten Beryllium Be^{++} ($Z = 4$) berechnet und dabei Werte erhalten, die in befriedigender Weise mit den experimentellen Daten von Edlén** innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Wenn man in die Formel (1) $Z = 1$ einsetzt, so erhält man die Ionisierungsspannung des negativen Wasserstoffions (H^-), d. h. den Wert der Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms, welche wir mit E_H bezeichnen werden. Dabei ergibt sich

$$E_H = 0{,}0499\,Rh \tag{2}$$

oder

$$E_H = 15{,}6\ \text{kcal/Mol.} \tag{2'}$$

Die Vergleichung dieser Größe mit den Ergebnissen einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit von Bethe*** zeigt, daß die Formel (1) im betrachteten Falle einen Wert liefert, der nach seinem Betrage zwischen die zweite und dritte der von Bethe erhaltenen Näherungen fällt.

Die Rechnungen von Bethe und Hylleraas widerlegen die Vermutung von Pauling****, nämlich daß die Energie des Normalzustandes von Atomsystemen mit zwei Elektronen durch die Formel

$$E = -2\,(Z - s)^2\,Rh \tag{3}$$

---

* Egil A. Hylleraas, Naturwiss. **17**, 982, 1929.

** Angeführt bei Hylleraas, loc. cit.

*** H. Bethe, ZS. f. Phys. **57**, 815, 1929.

**** Linus Pauling, Phys. Rev. (2) **29**, 285, 1927.

dargestellt werden kann, wo — nach Paulings Annahme, — die Abschirmungskonstante s von der Atomnummer unabhängig ist.

Ferner möchten wir auf die Ionisierungsspannungen von Li^+ und Be^{++} eine Relation anwenden, die von Laporte und Young* aufgestellt ist und die eine Verallgemeinerung der zum erstenmal von Peierls** abgeleiteten Beziehungen darstellt. Die genannten Autoren haben gezeigt, daß die Relation

$$\frac{J_z^{(n)+}}{Z} - \frac{J_{z-1}^{(n-1)+}}{Z-1} = \frac{Rh}{4} \tag{4}$$

bestehen soll, wo n den Ionisierungsgrad bezeichnet. Dabei muß beachtet werden, daß, falls $Z - n$ gleich 1 oder 2 ist, die rechte Seite von (4) anstatt $\frac{Rh}{4}$ einfach Rh wird.

Setzt man in diese Formel die Werte von Edlén, nämlich

$$J_{Li^+} = 75{,}282 \pm 0{,}012 \text{ Volt} \quad \text{und} \quad J_{Be^{++}} = 153{,}10 \pm 0{,}10 \text{ Volt}$$

ein, so ergibt sich

$$\frac{J_4^{(2)+}}{4} - \frac{J_3^{(1)+}}{3} = 13{,}2 \quad (Rh = 13{,}54), \tag{5}$$

woraus man sieht, daß die Diskrepanz zwischen diesem und dem theoretischen Werte 3% nicht überschreitet.

Zum Schluß wollen wir noch bemerken, daß die Peierlssche Methode ganz einfach zur Aufstellung analoger Beziehungen zwischen den Ionisierungsspannungen der Anionen, d. h. zwischen den Elektronenaffinitäten der betreffenden Atome angewandt werden kann.

Es muß aber hervorgehoben werden, daß augenscheinlich in diesem Falle eine viel kleinere Genauigkeit als im Falle von Kationen zu erwarten ist***.

Leningrad-Dnepropetrowsk, den 17. Januar 1930.

---

* O. Laporte und L. A. Young, Phys. Rev. (2) **34**, 1225, 1929.

** R. Peierls, ZS. f. Phys. **55**, 738, 1929.

*** Ich verdanke diese letzte Bemerkung meinem Freunde Dipl.-Ing. G. E. Horowitz.

Gitterenergien und Kompressibilitäten der Alkalihydride.

Von **J. Kasarnowsky** in Moskau.

(Eingegangen am 1. Februar 1930.)

Mit Hilfe des neuen wellenmechanischen Wertes für die Elektronenaffinität des Wasserstoffs lassen sich zum ersten Male sichere Werte für Gitterenergien angeben. Daraus werden Abstoßungsexponenten und Kompressibilitäten der Alkalihydride berechnet. Es wird auf die Möglichkeit der direkten experimentellen Prüfung der Bornschen Gitterenergien hingewiesen.

Kürzlich hat Bethe* nach der Methode von Hylleraas** die Elektronenaffinität des Wasserstoffs neu berechnet und den Wert $E_H = 17 \pm 1$ kcal gefunden. Die vorzügliche Übereinstimmung mit der Erfahrung, die Hylleraas** beim Helium erhalten hat, verleiht dem neuen Wert von E_H, der auch mit unseren früheren Daten ($E_H = 0 \pm$ etwa 15 kcal)*** in keinem Widerspruch steht, die nötige Sicherheit. Mit Hilfe des Born-Haberschen Kreisprozesses lassen sich jetzt zum ersten Male zuverlässige Werte für Gitterenergien angeben. Tabelle 1 enthält

Tabelle 1.

Salz	S_M	J_M	D_H	E_H	Q	U
Li H	(40) ****	123	50	17	21	217
Na H	27	117	—	—	12 ††	189
K H	22	99	—	—	12 †††	166
Rb H	21	95	—	—	12 †††	161
Cs H	20	89	—	—	12 †††	154
CaH_2	38 †	410	—	—	46 ††††	560
SrH_2	38 †	381	—	—	42 ††††	527
BaH_2	38 †	347	—	—	41 ††††	492

* H. Bethe, ZS. f. Phys. **57**, 815, 1929.

** E. A. Hylleraas, ebenda **54**, 347, 1929.

*** J. Kasarnowsky und M. Proskurnin, ebenda **43**, 512, 1927; J. Kasarnowsky, ZS. f. anorg. Chem. **170**, 315, 1928. Die Abweichung beruht, wie sich jetzt herausstellt, darauf, daß wir mit $n = 9$ statt $n \sim 6$ gerechnet hatten. Siehe hierzu G. Joos und G. F. Hüttig, ZS. f. Elektrochem. **32**, 201, 1926.

**** G. Joos und G. F. Hüttig, l. c.

† O. Ruff und H. Hartmann, ZS. f. anorg. Chem. **133**, 29, 1924.

†† H. Hagen und A. Sieverts, ZS. f. anorg. u. allg. Chem. **185**, 254, 1930.

††† Noch unveröffentlichte Messungen von A. Monossohn im Karpow-Institut für Chemie.

†††† A. Guntz und Benoit, Ann. de chim. (9) **20**, 1, 1923.

die so gefundenen Werte für die Gitterenergien der Alkali- und Erdalkalihydride, sowie die benutzten experimentellen Daten, die zum Teil neu sind.

Der mögliche Fehler dürfte bei U_{NaH} und U_{KH} kaum ± 3 kcal übersteigen; bei den übrigen Hydriden muß man wegen der geringeren Sicherheit der Sublimationswärmen (S_M) mit einem möglichen Fehler von etwa ± 7 kcal rechnen.

Durch die Untersuchungen von Bijvoet und Karssen *, sowie durch zwei soeben veröffentlichte Arbeiten von Hagen und Sieverts** und Bode*** konnte sehr wahrscheinlich gemacht werden, daß sämtliche Alkalihydride Gitter vom Steinsalztypus aufweisen. Wir dürfen daher die oben berechneten Gitterenergien der Alkalihydride dazu benutzen, um mit Hilfe der Bornschen Gleichung

$$U = 279 \cdot 2{,}2017 \left(1 - \frac{1}{n}\right)\left(\frac{d}{M}\right)^{1/3}$$

den Abstoßungsexponenten n zu bestimmen. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt****.

Tabelle 2.

Salz	Molekularvolumen (V)	n
Li H	9,8	4,1
Na H	17,4	4,93
K H	27,3	5,37
Rb H	33,3	6,38
Cs H	39,1	6,71

Bemerkenswert ist der niedrige Wert von n bei Lithiumhydrid, wo beide Ionen vom Heliumtypus sind.

Es können jetzt ferner die Kompressibilitäten ($\varkappa$) der Alkalihydride aus der Gleichung

$$n = 1 + 3{,}496 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{1}{\varkappa} V^{4/3}$$

* J. M. Bijvoet und A. Karssen, Kon. Akad. Wetensch. **31**, 49, 1922.

** H. Hagen und A. Sieverts, ZS. anorg. u. allg. Chem. **185**, 239, 1930.

*** H. Bode, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 251, 1930.

**** Die Molekularvolumina sind für Li H der Arbeit von K. Moers (ZS. f. anorg. Chem. **113**, 179, 1920), für die übrigen Alkalihydride der Untersuchung von M. Proskurnin und J. Kasarnowsky (ebenda **170**, 301, 1928) entnommen.

(Born) ermittelt werden. Die erhaltenen Werte (Tabelle 3) zeigen die richtige Größenordnung und den erwarteten Gang.

Tabelle 3.

Salz	$\varkappa$
Li H	$2{,}36 \cdot 10^{-12}$
Na H	$4{,}01 \cdot 10^{-12}$
K H	$6{,}58 \cdot 10^{-12}$
Rb H	$6{,}97 \cdot 10^{-12}$
Cs H	$8{,}13 \cdot 10^{-12}$

Es wäre von großem Interesse, die Kompressibilitäten der Alkalihydride experimentell zu bestimmen, weil damit zum ersten Male eine direkte Prüfung der Bornschen Gleichung für die Gitterenergien ermöglicht würde.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie, Januar 1930.

Zum Problem der Schwingungserzeugung in Elektronenröhren mit positivem Gitter*.

Von **W. Kroebel** in Göttingen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1930.)

Es wird eine Sendeanordnung für ganz kurze Wellen ($\lambda \backsim 10$ bis 20 cm) beschrieben. — Die von Potapenko gefundenen Zwergwellen der russischen R 5-Röhren werden näher untersucht. Es zeigt sich, daß die Intensität der Wellen mit negativer Anode unter geeigneten Bedingungen um den mehr als 60fachen Betrag gesteigert werden kann. Eine Theorie für diese außerordentliche Intensitätssteigerung wird gegeben und die Folgerungen aus dieser Theorie in voller Übereinstimmung mit den Experimenten gefunden.

I. Bei Untersuchungen über das Rotationsspektrum metastabil angeregter Hg_2-Moleküle** ergab sich die Notwendigkeit der Konstruktion eines mit einer Wellenlänge von 10 bis 20 cm ungedämpft schwingenden Senders. Wichtig war hierbei im besonderen die Möglichkeit einer möglichst kontiunierlichen Wellenlängenänderung. Die Röhre von Kohl***, die mit einer Wellenlänge von $\lambda = 14{,}4$ cm strahlt, bietet leider nicht die Möglichkeit, die Wellenlänge zu verändern, und war im übrigen zu Beginn dieser Untersuchungen nicht zu erhalten.

Durch die Freundlichkeit von Herrn Prof. Potapenko standen dem Verfasser die sich für den vorliegenden Zweck vorzüglich eignenden russischen R 5-Röhren zur Verfügung. Diese Röhren sind auf ihre Schwingfähigkeit von Potapenko**** genau untersucht worden und haben je nach Auswahl in dem Gebiet von 10 cm Wellenlänge an eine Reihe von Schwingungsbereichen. Die Schaltung war die zur Erregung kurzer Wellen übliche. Das Gitter lag an dem positiven Pol einer variablen Spannung, während sich die Anode auf demselben Potential, wie das negative Ende des Glühfadens befand. Bei dieser Schaltung sollte man nur dann einen Anodenstrom erwarten, wenn die Röhre schwingt. Potapenko benutzte daher, wie auch viele andere Autoren, das Auftreten eines negativen Anoden-

---

* Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit wurden am 24. Dezember 1929 im Physikalischen Kolloquium in Moskau vorgetragen.

** W. Kroebel, ZS. f. Phys. **56**, 114, 1929.

*** K. Kohl, Elektr. Nachr.-Techn. **6**, 354, 1929; Elektr. ZS. **50**, 1389, 1929.

**** G. Potapenko, ZS. f. techn. Phys. **10**, 542, 1929. Vorgetr. Deutsch. Phys. Ges. Berlin, 29. Juni 1927. Physikertagung Prag 1929.

stroms als Indikator für das Vorhandensein von Schwingungen. Mit einer Versuchsanordnung, wie sie Fig. 1 zeigt, gelang es ihm auf diese Weise, die für eine Röhre charakteristischen Schwingungsbereiche in übersichtlicher Weise darzustellen.

Trägt man in einem Diagramm auf der Abszisse die Länge $Lg - La$ des Gitter- und Anodendrahtes ab, auf der Ordinate diejenigen Gitterspannungen Eg, bei denen der Anodenstrom ein Maximum hat, dann erhält man nach Potapenko das „Reisdiagramm" der Röhre, aus dem man die Schwingungsbereiche klar ersehen kann.

Für die oben angedeutete Untersuchung war es notwendig, eine Versuchsanordnung ausfindig zu machen, mit der man die Schwingungen, die

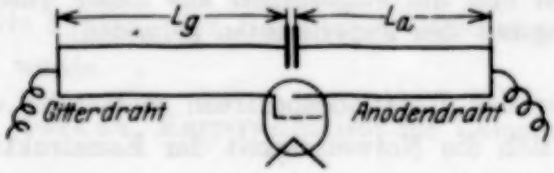


Fig. 1.

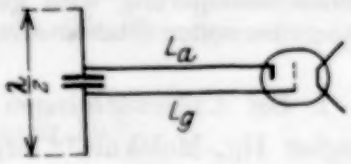


Fig. 2.

in dem Lecherdrahtsystem erregt werden können, möglichst intensiv in den Raum auszustrahlen vermag. Der leitende Gedanke bei der Konstruktion eines derartigen Senders war, wegen der vorzüglichen Strahlungseigenschaften eines Dipols einen solchen von $\lambda/2$ Länge in geeigneter Weise zu erregen.

Die Fig. 2 zeigt, in welcher Weise dies erreicht wurde.

An die Zuführungsdrähte zur Anode und zum Gitter wurde ein Drahtsystem angelötet. An den Enden des Anoden- und Gitterdrahtes befindet sich eine Kapazität, an der ein Dipol von der Gesamtlänge $\lambda/2$ angebracht ist. Um die Länge der Drähte verändern zu können, bestehen sie aus ineinander verschiebbaren Kupferröhren. An der Kapazität befinden sich die Zuleitungen zum Gitter und zur Anode. Die Kapazität besteht aus zwei kreisförmigen Scheiben aus steifem Karton, auf welchem Aluminiumpapier aufgeklebt ist. Durch zwei kleine Schrauben sind diese Scheiben leicht auswechselbar befestigt. Die effektive Kapazität eines solchen Plattenkondensators berechnet sich zu

$$C\omega = \varepsilon \frac{\pi R^2}{d} \cdot \frac{2}{\frac{\omega}{a} R} \frac{J_1\left(\frac{\omega}{a} R\right)}{J_0\left(\frac{\omega}{a} R\right)} *.$$

* F. Ollendorff, Grundlagen der Hochfrequenztechnik.

Hierin bedeutet für $\varepsilon = 1$ $a = 3 \cdot 10^{10}$ eine Konstante, $\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz, R den Radius der Platte, $J_1\left(\frac{\omega}{a}R\right)$ und $J_0\left(\frac{\omega}{a}R\right)$ Besselsche Funktionen erster und nullter Ordnung. Für $J_0\left(\frac{\omega}{a}R\right) = 0$ wird $C_\omega = \infty$. Für eine gegebene Frequenz kann man daher den Radius des Kondensators so bestimmen, daß die effektive Kapazität unendlich wird. In diesem Falle hat die Kapazität für den Hochfrequenzstrom keinen Widerstand. Sie schwingt also ohne Spannung, und daher befindet sich am Kondensator ein exakter Spannungsknoten. Gemäß dem Potapenkoschen Reisdiagramm kann man nun die Länge des Anoden- und Gitterdrahtes so einstellen, daß man sich in einem Schwingungsbereich der Röhre befindet. Wählt man dann weiter die Länge des Dipols gleich $\lambda/2$, so strahlt der Dipol. Mit einem linearen Empfänger mit Detektor oder Thermokreuz läßt sich die Strahlung nachweisen.

II. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, daß die Strahlungsintensität der kurzen Wellen der R_5-Röhren, von Potapenko Zwergwellen genannt, außerordentlich stark zunahm, wenn man die Anode negativ machte. Unter gewissen Bedingungen ergab sich eine 40- bis 60fache Intensitätssteigerung. In diesem Falle ist der Anodenstrom kleiner als 10^{-6} Amp. Eine Intensitätssteigerung mit negativer Anode ist schon von verschiedenen Forschern, wie Hollmann* u. a., bei normalen Barkhausen-Schwingungen gefunden worden, doch dürfte eine 40- bis 60fache Intensitätssteigerung noch nicht beobachtet worden sein. Verbindet man hingegen die Anode mit dem positiven Pol des Glühfadens, dann verschwinden die kurzwelligen Schwingungen.

Um diesen Sachverhalt näher zu prüfen und verstehen zu lernen, wurde eine Versuchsanordnung benutzt, wie sie Fig. 3 zeigt. Es ist die nämliche Anordnung, wie in Fig. 2 ohne Dipol. Die Dicke der Drähte betrug 1,8 mm. Um den Gitter- und Anodendraht spannen zu können, wurden in dieselben je eine durch Brennen an den Enden verdickte Violin-E-Saite eingedrückt. Die Darmsaiten saßen dann sehr fest in den Kupferdrähten und vertrugen eine starke Spannung. Diese Anordnung wurde verwendet, um eine unvollständige Reflexion der Wellen am Kondensator zu verhindern. Reichen nämlich die Anoden- und Gitterdrähte über den Kondensator hinaus, dann stören die an den überragenden Drahtenden reflektierten Wellen die Schwingungen auf dem Lechersystem *La–Lg*. Die Größe des Kondensators wurde bei diesen Versuchen so bemessen, daß er

* H. E. Hollmann, Ann. d. Phys. (4) **86**, 129, 1928.

dem Hochfrequenzstrom keinen Widerstand bot. War das nicht der Fall, dann lagen die Spannungsbäuche und Spannungsknoten auf dem Gitter- und Anodendraht nicht in gleichen Abständen vom Kondensator. Der Kondensator schwingt in einem solchen Falle mit Spannung.

Die Versuche mit dem Sender hatten gezeigt, daß die Strahlungsintensität mit Zunahme der negativen Anodengegenspannung gegen minus Glühfaden außerordentlich zunahm, obwohl der Anodenstrom, der bei vielen Autoren im allgemeinen nicht nur als Indikator für das Vorhandensein der Schwingungen diente, sondern seiner Größe nach auch als Maß für die Größe der Schwin-

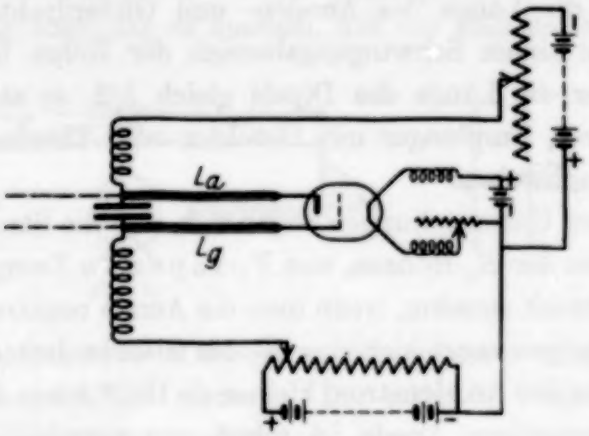


Fig. 3.

gungsenergie angesehen wurde, mit Zunahme der negativen Anodenspannung abnahm. Der Anodenstrom ist daher kein Maß für die Intensität der Schwingung. Andere Autoren, wie Hollmann* u. a., die eine ähnliche Versuchsanordnung verwendeten, maßen mit einem Thermoelement den Hochfrequenzstrom in der Kapazität. Hierbei kann man nur dann im Thermoelement einen Strom erwarten, wenn der Widerstand der Kapazität für den Hochfrequenzstrom nicht klein ist gegen den Widerstand des Thermoelements. Das bedingt aber eine Verschiebung der Knoten und Bäuche auf dem Lecherdrahtsystem. Aus diesem Grunde wurde bei diesen Untersuchungen zur Messung der Intensität ein aperiodischer Kreis mit Detektor und Galvanometer benutzt. Dieser Kreis war längs der La–Lg-Drähte verschiebbar angeordnet. Die Intensität wurde stets in einem Spannungsbauch gemessen.

Zunächst wurde nach dem Vorbilde von Potapenko das Reisdiagramm der zu untersuchenden Röhre ausgemessen, um über ihre Schwingungen orientiert zu sein.

* H. E. Hollmann, Ann d. Phys. (4) **86**, 129, 1928.

Fig. 4 zeigt ein solches Reisdiagramm. Die Heizspannung des Glühfadens betrug bei diesen Messungen konstant 4,2 Volt. Die Anode war mit dem negativen Pol der Heizbatterie verbunden und das Gitter war positiv gegen diesen Pol.

Das Diagramm läßt die verschiedenen Schwingungsbereiche klar hervortreten. Mit der Potapenkoschen Versuchsanordnung erhält man ein anologes Reisdiagramm*. Die Kurve 0 ist die sogenannte normale Barkhausensche Schwingung*. Die Kurven I, II und III sind die Potapenko-

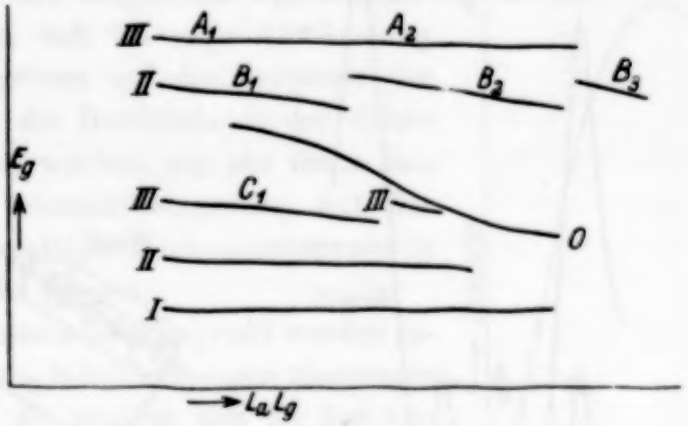


Fig. 4.

schen Zwergwellen erster, zweiter und dritter Ordnung. Einen besonders prägnanten Charakter haben die in dem Diagramm mit B_1, B_2 ... gekennzeichneten Schwingungen. Bei einer bestimmten Länge von La–Lg und bestimmtem Eg treten die Schwingungen auf. Mit Verlängerung von La–Lg wird Eg etwas kleiner, um bei einer bestimmten gerade um $\lambda/2$ verschiedenen Länge wieder mit höherem Eg einzusetzen. Dasselbe zeigen bei sorgfältiger Messung auch die anderen Schwingungen, soweit sie von ihren Nachbarn nicht verlagert oder verdeckt werden. Die Wellenlänge der A-Schwingung beträgt etwa 11 cm, die der B-Schwingung 18,6 cm und die der D-Schwingung ebenfalls 18,6 cm; die anderen Schwingungen haben größere Wellenlängen. Die Wellenlänge ändert sich etwas in den einzelnen Schwingungsbereichen A_1, B_1 usf.

Wie schon oben angegeben, war es möglich, die Schwingungsintensität der Zwergwellen außerordentlich stark durch eine Anodengegenspannung gegen minus Glühfaden zu erhöhen. Trägt man auf der Abzsisse eines Diagramms wieder die Länge der La–Lg-Drähte auf und auf der Ordinate die bei bestimmter Anodengegenspannung jeweils größte Schwingungs-

* G. Potapenko, ZS. f. techn. Phys. **10**, 544, 1929.

intensität, dann erhält man eine Intensitätsverteilung, wie sie Fig. 5 wiedergibt.

Kurve 1 gibt die Intensitätsverteilung der A-Schwingungen, Kurve 2 die der B-Schwingungen wieder. Das gleiche kann man bei den C-Schwingungen finden.

Die Deutung der Kurven macht bei ihrem ausgeprägten Charakter keine Schwierigkeiten. Der Abstand von einem Maximum zum nächsten

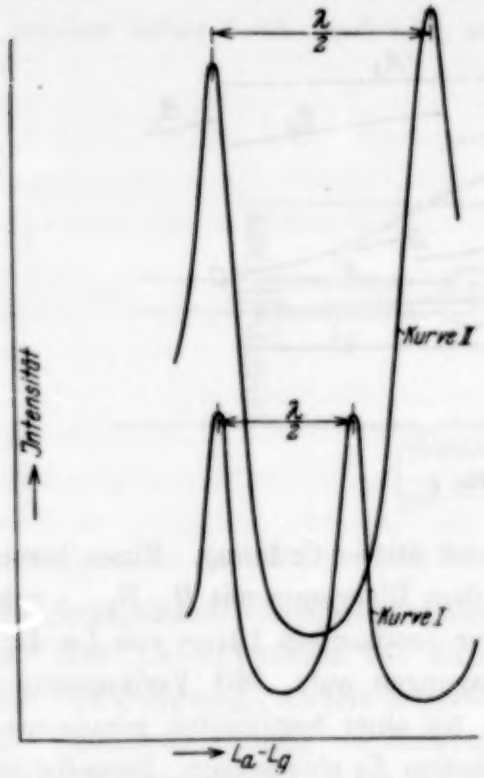


Fig. 5.

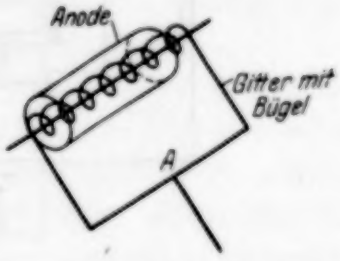


Fig. 6.

beträgt stets $\lambda/2$. Mißt man ferner den Abstand von einem Maximum auf den La–Lg-Drähten bis zum Befestigungspunkt A (s. Fig. 6) am Gitter, dann ergibt sich für diese Länge ein Vielfaches von $\lambda/2$.

Fig. 6 zeigt die Elektrodenanordnung in der benutzten Röhre. (Russische Röhre R 5.)

Bei A ist der Gitterbügel mit dem Zuführungsdraht befestigt. Es dürfte daher keinem Zweifel unterliegen, daß bei diesen Schwingungen das Gitter mit seinem Bügel als primärem Schwingungskreis an dem Lecherdrahtsystem La–Lg als sekundärem Schwingungskreis gekoppelt ist. In den Fällen, wo La–Lg auf den Primärkreis abgestimmt ist, haben wir Resonanz. Das ist in Übereinstimmung mit dem Experiment in Ab-

ständen $n \cdot \lambda/2$; $n = 1, 2, 3 \ldots$ vom Punkte A (siehe Fig. 6) ab der Fall. Das Diagramm (Fig. 5) erklärt sich also durch die Kopplung des äußeren und inneren Kreises.

Daraus ergibt sich, daß der Gitterkreis frequenzbestimmend ist für die Potapenkoschen Zwergwellen*.

III. Nach dem Vorhergehenden ist der Gitterkreis frequenzbestimmend für die kurzwelligen Schwingungen. Andererseits kann man das Lecherdrahtsystem La–Lg durch Veränderung der Länge auf diese Frequenz abstimmen. Diese Möglichkeit legt den Gedanken nahe, daß bei einer Abstimmung des Lechersystems auf die Frequenz des Gitterkreises die Betriebsdaten der Röhre einfach genug werden, um aus ihnen den Grund der Intensitätssteigerung mit Zunahme der negativen Anodengegenspannung entnehmen zu können.

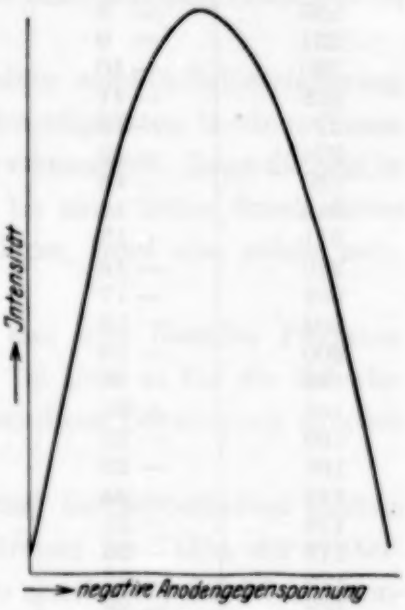


Fig. 7.

Unter diesem Gesichtspunkt wurden zunächst für die B-Schwingungen Messungen ausgeführt. Es ergaben sich bei den verschiedenen möglichen Werten von La–Lg ganz analoge Resultate. In der Tabelle 1 ist eine solche Messung wiedergegeben. Darin bedeutet Eg das Gitterpotential in Volt, Jg den Gitterstrom, J_A den Anodenstrom in Milliampere und J die Intensität der Schwingung. Die Heizfadenspannung betrug bei dieser Messung konstant 4,2 Volt. Die Wellenlänge wär 18,6 cm. Die Länge von La–Lg war gemessen von Punkt A ab (siehe Fig. 6) = 27,8 cm, also gleich einem Vielfachen von $\lambda/2$. Deutlicher als die Tabelle bringt das Diagramm (Fig. 7) die Abhängigkeit der Intensität von der Anodengegenspannung zum Ausdruck.

Bei der Aufstellung der Tabelle kann man auf zweierlei Weise verfahren.

1. Man stellt die Anodengegenspannung, bei der die Messung ausgeführt werden soll, ein und variiert dann das Gitterpotential so lange, bis der Anodenstrom ein Maximum hat. In diesem Falle wird das Maximum des Anodenstroms als Kriterium für das zu wählende Gitterpotential benutzt.

---

* Das steht in Übereinstimmung mit Versuchen von G. Potapenko, der durch eine besondere Röhrenkonstruktion zeigen konnte, daß der Gitterkreis zu Schwingungen angeregt werden kann. G. Potapenko, ZS. f. techn. Phys. **10**, 548, 1929.

Tabelle 1.

Eg	V_a	Gitterstrom	Anodenstrom	Intensität
258	0	15,0	0,05	9
257	— 1	14,93	0,045	49
251	— 2	14,9	0,043	82
249	— 3	14,8	0,041	126
248	— 4	14,75	0,038	175
246	— 5	14,7	0,034	227
240	— 6	14,65	0,026	275
238	— 7	14,62	0,022	315
235	— 8	14,6	0,015	355
231	— 9	14,58	0,009	405
230	— 10	14,57	0,0075	430
229	— 11	14,55	0,0045	475
222	— 12	14,53	0,0022	507
224*	— 12	14,54	0,032	470
220	— 13	14,51	0,0015	550
219	— 14	14,51	0,0007	570
211	— 15	14,5	0,0007	575
210	— 16	14,5	0,0007	605
207	— 17	14,48	—	610
204	— 18	14,48	—	610
200	— 19	14,47	—	598
199	— 20	14,47	—	590
192	— 21	14,45	—	560
189	— 22	14,4	—	525
186	— 23	14,32	—	475
181	— 24	14,25	—	417
178	— 25	14,2	—	360
173	— 26	14,15	—	285
170	— 27	14,07	—	207
168	— 28	14,05	—	132
161	— 29	14,02	—	60
157	— 30	14,0	—	10,5
258	0	14,92	0,045	9,5

2. Nach Einstellung der Anodengegenspannung variiert man das Gitterpotential Eg so lange, bis die Schwingungsintensität ein Maximum hat.

In beiden Fällen erhält man verschiedene Werte von Eg. Der Unterschied ist ziemlich beträchtlich, wie aus der Tabelle für die mit einem Stern bezeichneten Werte hervorgeht, bei denen wie unter 1. angeführt verfahren wurde.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die mit negativer Anode erreichte Höchstintensität mehr als 60mal größer als bei Anode gleich minus Heizspannung. Weiter ergibt sich aus der Tabelle mit zunehmender Anodengegenspannung Abnahme von Eg und Abnahme des Gitter- und Anodenstroms. Die Intensität hingegen steigt stark an bis etwa — 17 bis — 18 Volt Anodenspannung, um dann in derselben Weise wieder abzufallen.

IV. Der Gitterkreis ist, wie unter II. gefunden wurde, frequenzbestimmend für die Schwingung. Die Elektronenbewegung in der Röhre muß daher so geregelt sein, daß diese Gitterschwingung aufrechterhalten bleibt. Das ist möglich, wenn die Elektronenbewegungen in der Röhre durch die Gitterschwingungen selbst gesteuert werden. Denn der größte Teil der Elektronen muß immer zu solchen Zeiten durch das Gitter hindurchlaufen, in denen dieses seine negative Phase hat. Bei jedem Durchlaufen bleiben dann Elektronen hängen und erhalten damit die Schwingung aufrecht, wie dies auch schon von Möller* in einer kürzlich erschienenen Arbeit auseinandergesetzt wurde.

Es ist aber klar, daß die Möglichkeit einer solchen Selbststeuerung durch das Gitter bestimmte Elektronengeschwindigkeiten in dem Raum zwischen Glühfaden–Gitter und Gitter–Anode voraussetzt. Denn die Zeit, in der die Elektronen den Weg vom Glühfaden bis zum Gitter durch dieses hindurch und wieder bis zum Gitter zurücklegen, muß eine solche sein, daß sie die Gitterschwingung nicht stören**.

Es ist verständlich, daß diese Zeit für eine und dieselbe Frequenz sehr wohl mehrdeutig sein kann. In der Tat gibt es für die Schwingung $\lambda \sim 18$ cm zwei Werte von Eg, bei denen diese Schwingung möglich ist. (Siehe Fig. 4.)

Wenn die Schwingung durch Selbststeuerung aufrechterhalten bleiben soll, dann muß eine ganze Anzahl von Elektronen im Takte der Gitterschwingung gesteuert werden. Wir müssen also annehmen, daß Elektronenwolken im Rhythmus der Gitterfrequenz schwingen. Es muß sich mit anderen Worten ein Zustand in der Bewegung der Elektronenwolken herausbilden, der dadurch charakterisiert ist, daß die Elektronenwolken immer zu Zeiten, die durch die Phase der Gitterschwingung gegeben sind, das Gitter passieren.

Betrachten wir die Anordnung der Elektroden in der russischen R 5-Röhre. In der Fig. 8 sei F der Glühdraht, G das Gitter und A die Anode. Die Schaltung sei so, daß Anode an minus Heizung liegt. Der Abstand

---

* H. G. Möller, ZS. f. Hochfrequenztechn. **34**, 201, 1929.

** Dies erklärt auch, weshalb diese kurzwelligen Schwingungen im allgemeinen nur bei Gitterspannungen auftreten, die der Sättigung entsprechen. Ist nämlich noch keine Sättigung erreicht, dann kann man diese Bedingung nicht erfüllen. In dem Maße, wie man die Gitterspannung erhöht, schrumpft die Raumladung zusammen und damit wird der für die Elektronen bis zum Gitter zurückzulegende Weg wieder größer. Die Erhöhung der Geschwindigkeit wird also durch einen größeren Weg wieder kompensiert, wodurch es nicht möglich ist, die Geschwindigkeit der Elektronen so zu regulieren, daß sie in bestimmten Zeiten den Weg vom Glühfaden bis zum Gitter zurücklegen.

Glühdraht—Gitter beträgt 1,5 mm, der Abstand Gitter—Anode 2,5 mm. Die Elektronengeschwindigkeit kann man in der für die Frequenz der Schwingung nötigen Größe durch Änderung der Gitterspannung herstellen. Damit ist aber die Elektronengeschwindigkeit im Raum Gitter—Anode ebenfalls festgelegt. Wenn also die Elektronengeschwindigkeit im Kathode—Gitterraum so gewählt worden ist, daß die Elektronenwolke in der negativen Phase des Gitters das Gitter passiert, dann wird das für die hindurchlaufenden, umkehrenden und wieder zum Gitter zurückkommenden Elek-

Fig. 8.

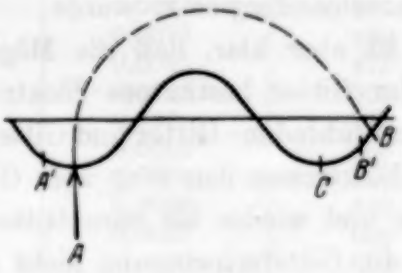


Fig. 9.

tronen bei ihrer Ankunft auf dem Gitter im allgemeinen nicht der Fall sein. Das würde eine Störung der Schwingung und damit eine Verkleinerung der Gitteramplitude zur Folge haben. In Fig. 9 ist dieser Fall schematisch und der Deutlichkeit halber übertrieben durch die punktierte Kurve dargestellt. Bei A kommen die Elektronen zu einer die Schwingung erhaltenden Zeit durch das Gitter, und bei B stören sie die Schwingung. Durch Veränderung der Gitterspannung kann man Punkt A nach A' und damit B nach B' verrücken. Man kann also durch Variation der Gitterspannung die Elektronengeschwindigkeiten in den Räumen Glühdraht—Gitter und Gitter—Anode so einregulieren, daß die Störung ein Minimum wird.

Die Schwingungen auf der Anode können durch die durch das Gitter gesteuerten Elektronenwolken in zweierlei Weise gesteigert werden. Sie können die Schwingungen in der positiven Phase steigern durch Influenz, wenn sie kurz vor der Anode gebremst werden und umkehren. Dann aber auch in der negativen, wenn sie auf die Anode auffallen. In den anderen Fällen werden sie stören.

Ändert man nun das Anodenpotential, indem man es negativer macht, dann wird die Bremsung der Elektronen im Gitter—Anoderaum größer. Der Weg, den die wieder zum Gitter umkehrenden Elektronen in diesem Raume zurückzulegen haben, wird dadurch kleiner. Sie erreichen daher

das Gitter etwas früher als vorher beispielsweise also bei B'. Damit wird die Störung auf Anode und Gitter kleiner, was in Übereinstimmung mit dem Experiment eine Intensitätssteigerung zur Folge hat. Durch Verkleinerung von Eg läßt sich dann die Störung wieder auf ein Minimum einstellen, wobei der Punkt A' mehr nach A rückt. Weitere Zunahme der Anodengegenspannung und Abnahme der Gitterspannung ruft durch den gleichen Vorgang weitere Intensitätssteigerung hervor, da dadurch die Punkte A' und B' immer näher aneinanderrücken, wodurch die Störung immer kleiner wird. Bei einer bestimmten Anodengegenspannung ist daher ein Maximum zu erwarten. Steigert man dann die Anodengegenspannung noch weiter, dann rücken die Punkte A' und B' über A und C hinaus noch näher zusammen, wodurch Störungen gleicher Art wieder auftreten wie vorher und infolgedessen die Schwingungsintensität wieder abnehmen muß.

Durch Verminderung der Störung wird die Amplitude der Gitterschwingung größer. Das bewirkt eine Erhöhung der Steuerwirkung des Gitters. Beide Vorgänge erklären die außerordentliche Intensitätssteigerung mit Zunahme der Anodengegenspannung.

Das Maximum entspricht einer solchen Anodengegenspannung, bei der die Elektronenwolkenbewegung am geordnetsten ist, bei der die Elektronenwolkenbewegung in Resonanz steht mit der Schwingung auf dem Gitter.

Die Folgerungen aus dieser Vorstellung stimmen mit den experimentellen Ergebnissen, wie die Tabelle 1 lehrt, überein. Mit zunehmender Anodengegenspannung nimmt das Gitterpotential ab, desgleichen durch die stärkere Bremsung der Anodenstrom. Der Gitterstrom nimmt ab wegen der Abnahme von Eg gemäß der Sättigungskurve. Die Abhängigkeit der Intensität von der Anodengegenspannung (siehe Fig. 5) ergibt eine annähernd symmetrische Kurve mit einem Maximum.

Auf Grund dieser Vorstellung ist es auch verständlich, daß die Intensität bei geeignetem Anodenpotential um den 60fachen Betrag anzusteigen vermag. Denn wenn ein schwingungsfähiges Gebilde im Rhythmus seiner Eigenperiode erregt wird, dann nimmt die Amplitude außerordentlich stark zu, erregt man die Schwingung jedoch mit einer von dieser etwas verschiedenen Periode, dann wird die Schwingungsamplitude kleiner.

Diese Arbeit wurde zu einem Teil im Dezember 1929 im physikalischen Institut bei Herrn Prof. Potapenko in Moskau ausgeführt. Herrn

Prof. Potapenko bin ich sowohl für seine freundliche Einladung, nach dort zu kommen, als auch für seine Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Der übrige Teil wurde im II. physikalischen Institut in Göttingen angefertigt. Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. J. Franck danke ich für das stetige und fördernde Interesse, das er an der Arbeit nahm.

Der Notgemeinschaft danke ich für die bereitwillige Bewilligung der Mittel für diese Arbeit.

Göttingen, den 7. Februar 1930.

Über den Einfluß der Blendengröße auf den Absolutwert von Wirkungsquerschnittsmessungen.

Von **Otto Beeck** in Danzig-Langfuhr.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1930.)

Die von Herrn Ramsauer und seinen Mitarbeitern ausgeführten Wirkungsquerschnittsmessungen von Gasen gegenüber langsamen Elektronen bzw. Ionen enthalten durch Verwendung endlich großer Blenden einen zwar experimentell unvermeidlichen, aber doch prinzipiellen Fehler der Art, daß die wahren Werte der Wirkungsquerschnitte höher liegen als die gemessenen Werte. Die Korrektion wird rechnerisch ermittelt. Es ergibt sich eine mit wachsendem Wirkungsquerschnitt größer werdende prozentuale Abweichung. Die Korrektur wird für die gegebenen Apparaturdimensionen bei Verkleinerung der Blenden anfangs nur langsam kleiner und wäre erst für sehr kleine Blenden zu vernachlässigen, bei denen jedoch eine Messung aus Intensitätsgründen nicht mehr möglich ist.

Problemstellung. In letzter Zeit ist die Theorie des Ramsauereffektes mehrfach mit Erfolg in Angriff genommen worden*. Um die theoretischen Ergebnisse mit dem experimentellen Befund vergleichen zu können, ist eine möglichst genaue Kenntnis des Absolutwertes des Wirkungsquerschnitts wünschenswert. Nun enthalten die von Herrn Ramsauer und seinen Mitarbeitern durchgeführten Messungen des Wirkungsquerschnitts von neutralen Gasmolekülen gegenüber langsamen Elektronen bzw. Ionen** einen zwar unvermeidlichen und apparativ bedingten, aber doch prinzipiellen Fehler, der durch die Benutzung endlich großer Spaltbreiten oder Blendenöffnungen entsteht. Es schien mir daher wünschenswert, diesen Fehler wenigstens der Größenordnung nach zu ermitteln, zumal sonstige apparative und experimentelle Fehlermöglichkeiten in sämtlichen Arbeiten so gut wie ausgeschaltet sind. Außerdem ist der Einfluß der Spaltbreite ohne Diskussion und Rechnung nicht zu übersehen.

Berechnungsmethode und Ergebnisse. Wir wollen bei der Betrachtung der Beeinflussungsmöglichkeiten des Elektrons bzw. Ions vom Stoßbegriff ausgehen und teilen die Zusammenstöße in elastische und unelastische. Zuerst wenden wir uns ausschließlich den elastischen***

---

* Vgl. J. Holtsmark, Der Ramsauereffekt im Argon. ZS. f. Phys. **55**, 437, 1929.

** Vgl. die Literaturübersicht in dem zusammenfassenden Referat C. Ramsauer, Über den Wirkungsquerschnitt usw. Phys. ZS. **29**, 830, 1928.

*** „Elastisch" lediglich in der Bedeutung: „ohne Energieverlust".

Stößen zu, die bei kleinen Geschwindigkeiten bei weitem überwiegen*. Da es im Wesen der Ramsauerschen Methode liegt, daß die durch die Gasmoleküle irgendwie beeinflußten Elektronen bzw. Ionen aus ihrer durch Blenden sorgfältig definierten Bahn ausgeschieden und gemessen werden, so würde diese Anordnung theoretisch sehr (unendlich) kleine Blenden bedingen, damit auch wirklich alle (nämlich auch die sehr wenig abgelenkten) Teilchen aus der Bahn ausgeschieden werden. Selbstverständlich kann man aus experimentellen Gründen die Blendengröße nicht zu klein wählen, weil die Meßgenauigkeit eine gewisse Strahlintensität bedingt. Für den Fall einer endlich großen Spaltbreite aber werden viele Teilchen, die kleine Ablenkungen erfahren haben, aus dem Strahlbündel nicht ausgeschieden; das Gasmolekül hat zwar „gewirkt", nur ist die Wirkung der endlich großen Spaltbreite wegen nicht gemessen worden. Die fehlerhafte Wirkungsquerschnittsmessung soll nun korrigiert werden. Die Korrektur bedeutet im Prinzip das gleiche wie etwa die Spektrallinienkorrektur auf die Breite Null des Spaltes.

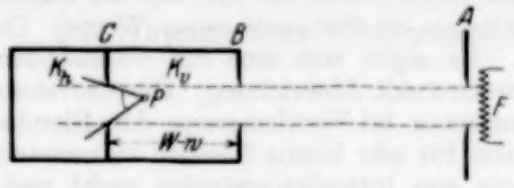


Fig. 1.
Schematische Darstellung einer Wirkungsquerschnittapparatur**.

Da bei sämtlichen Wirkungsquerschnittsmessungen die Versuchsbedingungen (Apparaturdimension und Gasdruck) gemäß dem Prinzip der Methode so gewählt sind, daß zum mindesten auf dem wirkenden Wege das Elektron bzw. Ion im Mittel nur einen Zusammenstoß erleidet, so soll hier in erster Annäherung mit einem Zusammenstoß gerechnet werden.

Ferner machen wir die Annahme, daß alle Ablenkungswinkel gleich wahrscheinlich seien* und daß das Elektronen- bzw. Ionenstrahlbündel in seinem Querschnitt homogen sei.

Man denke sich zunächst zur Vereinfachung die kreisförmige magnetische Apparatur geradegebogen.

Ein Elektron stoße in Punkt P (Fig. 1) mit einem Gasmolekül zusammen. Bei gleicher Wahrscheinlichkeit aller Ablenkungswinkel ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron in den hinteren Käfig K_h gelangt,

* Vgl. den letzten Abschnitt: Gültigkeitsbereich der Untersuchungen.

** Die Käfige K_h und K_v sind in Wirklichkeit voneinander isoliert; es treten bei B und C Doppelblenden auf, die eng beieinanderliegen. In der vorliegenden Arbeit ist zur Vereinfachung stets eine Einzelblende bei B und C angenommen.

gleich dem Verhältnis des Raumwinkels ω von P gegen die Blende C zum vollen Raumwinkel 4π, also die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron in K_v gelangt $= 1 - \frac{\omega}{4\pi}$, wenn 1 Gewißheit bedeutet. Daher gelangen bei der großen Zahl der Zusammenstöße, wenn Θ den Mittelwert aller im räumlichen Elektronenbündel vor der Blende C möglichen räumlichen Winkel gegen die Blende C bedeutet, von S Zusammenstößen $\frac{\Theta}{4\pi} S$ Elektronen in den hinteren Käfig, die eigentlich vor der Blende C gemessen werden sollten. Das gleiche gilt für alle Blenden und bei gleicher Wahrscheinlichkeit aller Winkel auch in umgekehrter Richtung.

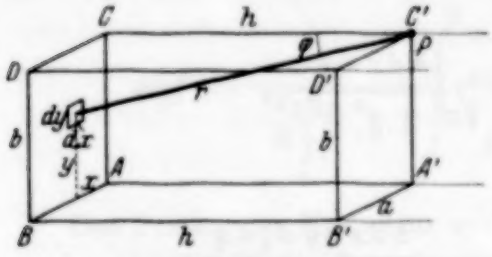


Fig. 2.

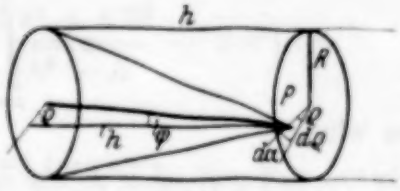


Fig. 3.

Nun haben zwar alle Punkte im homogenen Strahlbündelquerschnitt gleiches Gewicht, doch sind die Gewichte der einzelnen Querschnitte proportional der jeweiligen Strahlintensität: $J = J_0 e^{-q p (W \pm h)}$. Darin bedeuten: J_0 die Anfangsintensität, q den Wirkungsquerschnitt, p den Gasdruck, W den Abstand der Blende C von der Strahlquelle F und h den Abstand der betrachteten Strahlbündelquerschnitts von dieser Blende.

Es wird also der Mittelwert des räumlichen Winkels für den Strahlbündelquerschnitt F:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{F} \int_0^F \omega \, d F$$

und

$$\Theta = \frac{\sum e^{-q p (W \pm h)} \bar{\omega}}{\sum e^{-q p (W \pm h)}}, \quad \text{für } h \gtrless 0,$$

$$= \frac{\sum e^{\pm q p h} \bar{\omega}}{\sum e^{\pm q p h}}.$$

Bevor wir nun das Prinzip der Korrektur weiter verfolgen, sei die Berechnung für Schlitz- und Kreisblenden gegeben.

Da, wie aus Fig. 1 ersichtlich, die Elektronenbündelabschnitte kurz vor und hinter den Blenden B und C der möglichen großen Fehlerwinkel wegen am meisten zu dem Gesamtfehler beitragen, so muß die Rechnung speziell für diese Teile einwandfrei sein. Da aber gerade in diesem Teile der räumliche Winkel mit der Lage des Aufpunktes P stark variiert (vgl. Fig. 2 und 3), so führt nur eine genaue Integration zum Ziel.

a) Für rechteckige Blenden. Ist $ABCD$ (Fig. 2) die rechteckige Blende, so ist für den Aufpunkt P auf der zu $ABCD$ parallelen Ebene $A'B'C'D'$ in kartesischen Koordinaten der räumliche Winkel

$$d\omega = \frac{dF\cos\varphi}{r^2} = \frac{dF\cdot h}{r^3},$$

also

$$\omega = \int_{x=0}^{x=a}\int_{y=0}^{y=b} \frac{h\,dx\,dy}{\sqrt{x^2+y^2+h^2}^3}.$$

Dann wird

$$\bar{\omega} = \frac{1}{a\cdot b}\int_{x=0}^{x=a}\int_{y=0}^{y=b}\int_{\zeta=0}^{\zeta=a}\int_{\eta=0}^{\eta=b} \frac{h\,dx\,dy\,d\zeta\,d\eta}{\sqrt{(x-\zeta)^2+(y-\eta)^2+h^2}^3}$$

und nach dem für h oben Gesagten

$$\Theta|_0^H = \frac{1}{a\cdot b\cdot\int_0^H e^{\pm qph}}\int_0^a\int_0^b\int_0^a\int_0^b\int_0^h \frac{e^{\pm hq\cdot p}\cdot h\,dh\,dx\,dy\,d\zeta\,d\eta}{\sqrt{(x-\zeta)^2+(y-\eta)^2+h^2}^3}.$$

Die Lösung des vierfachen Integrals* ergibt:

$$\Theta|_0^H = \frac{4}{a\cdot b\cdot\int_0^H e^{\pm qph}}\int_0^H e^{\pm qph}\cdot h\left[\sqrt{a^2+h^2}+\sqrt{b^2+h^2}\right.$$

$$-\sqrt{a^2+b^2+h^2}-h+\frac{1}{2}b\ln\frac{\left(\sqrt{a^2+b^2+h^2}+b\right)\left(\sqrt{b^2+h^2}-b\right)}{\left(\sqrt{a^2+b^2+h^2}-b\right)\left(\sqrt{b^2+h^2}+b\right)}$$

$$\left.+\frac{1}{2}a\ln\frac{\left(\sqrt{a^2+b^2+h^2}+a\right)\left(\sqrt{a^2+h^2}-a\right)}{\left(\sqrt{a^2+b^2+h^2}-a\right)\left(\sqrt{a^2+h^2}+a\right)}+\frac{a\cdot b}{h}\operatorname{arctg}\frac{a\cdot b}{h\sqrt{a^2+b^2+h^2}}\right]dh.$$

Die weitere Auswertung erfolgt graphisch.

---

* Bei der Auswertung dieses Integrals ist mir Herr Dipl.-Ing. E. Meinel in dankenswerter Weise behilflich gewesen.

b) **Für Kreisblenden.** Für Kreisblenden gestaltet sich die Integration aus Symmetriegründen einfacher (Fig. 3). Für den Aufpunkt P gilt:

$$\omega = \left(2\pi - \frac{2h\pi}{\sqrt{h^2+R^2}}\right)\cos\varphi$$

$$= 2\pi\left(\frac{h}{\sqrt{h^2+\varrho^2}} - \frac{h^2}{\sqrt{(h^2+\varrho^2)\,(h^2+R^2)}}\right),$$

dann wird

$$\bar{\omega} = \frac{1}{R}\int_0^R\int_0^{2\pi}\left[\frac{h}{\sqrt{h^2+\varrho^2}} - \frac{h^2}{\sqrt{(h^2+\varrho^2)\,(h^2+R^2)}}\right]\varrho\,d\varrho\,d\alpha$$

und

$$\Theta|_0^H = \frac{2\pi}{R\int_0^H e^{\pm q\,p\cdot h}}\int_0^H e^{\pm q\,p\,h}\cdot\left(\frac{2h^3+hR^2}{\sqrt{h^2+R^2}} - 2h^2\right)dh.$$

Das Prinzip der Korrektur soll nun an einem speziellen Fall entwickelt werden, und zwar für diejenige Apparatur, mit der Herr Ramsauer und der Verfasser die Wirkungsquerschittsmessungen von neutralen Gasmolekülen gegenüber Ionen durchgeführt haben*. Die Dimensionen (Fig. 1) sind folgende: $FC = W = 5$ cm, $BC = W - w = 2{,}06$ cm. Die Spaltbreite (in der Zeichenebene Fig. 1) $b = 0{,}15$ cm, die Spaltlänge $a = 0{,}8$ cm. Wir betrachten eine einzelne Messung**, für die sich der Wirkungsquerschnitt $q = 40{,}5\ \text{cm}^2/\text{cm}^3 \cdot 1$ mm Hg bei 0^0 C ergibt. Die beiden zur Messung verwendeten Drucke sind $p_1 = 36{,}2 \cdot 10^{-4}$ mm Hg, $p_2 = 77{,}0 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. Damit sind die Daten zur Berechnung des mittleren räumlichen Winkels $\Theta|_0^{\pm H}$ für die vier auftretenden Fälle gegeben. H brauchte nicht größer oder kleiner als 2 cm gewählt zu werden, da alle weiter als 2 cm vom Spalt entfernt liegenden Aufpunkte so kleine Fehlerwinkel ergeben, daß sie vernachlässigt werden können.

Da nun die benutzte Apparatur eine der meist angewendeten magnetischen Kreisapparaturen ist, so muß auf spezielle Eigenschaften dieser Anordnung eingegangen werden. Fig. 4 zeigt einen Spalt in einer kreisförmigen Apparatur. Der Radius sei r, die Bewegungsrichtung der Elektronen oder Ionen sei in Richtung des Pfeils. Es läßt sich für den Fall, daß die Spaltbreite $b < r$ ist (in unserem Falle $b = 0{,}15$ cm, $r = 1{,}35$ cm)

* C. Ramsauer und O. Beeck, Ann. d. Phys. (4) 87, 1, 1928.
** Vgl. das Meßbeispiel in der unter Anm. * zitierten Arbeit.

leicht zeigen, daß in Richtung der Elektronen- bzw. Ionenbewegung das geradlinige Problem für das kreisförmige gesetzt werden kann (bei größerem b gegen r ist eine Umrechnung leicht möglich). Andererseits ist aus der Fig. 4 sofort ersichtlich, daß für Elektronen oder Ionen, die den Spalt passiert haben und durch ihn hindurch zurückreflektiert werden, der räumliche Winkel ω, also auch $\bar{\omega}$ mit $\cos\alpha$ zu multiplizieren ist. Die hieraus sich ergebende Abweichung ist in dem vorliegenden Falle äußerst gering. Die graphische Integration ergibt für das speziell betrachtete Beispiel: beim Druck p_1 in Richtung des Strahles $\Theta_{p_1}|_0^{-2} = 0{,}0094\,\pi$, der Strahlrichtung entgegen $\Theta_{p_1}|_0^{+2} = 0{,}0112\,\pi$, beim Druck p_2 in Richtung des Strahles $\Theta_2|_0^{-2} = 0{,}0078\,\pi$, der Strahlrichtung entgegen $\Theta_p|_0^{+2} = 0{,}0122\,\pi$.

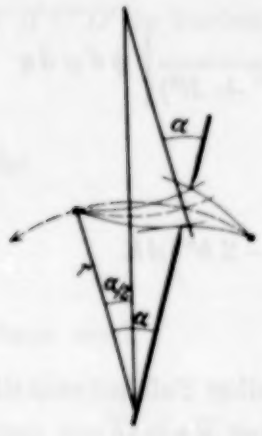


Fig. 4.

Es muß ferner darauf hingewiesen werden, daß alle Ablenkungen, die aus der Ebene senkrecht zum Magnetfeld (also aus der Zeichenebene in Fig. 4) herausgehen, für die stoßende Korpuskel eine Geschwindigkeitsverringerung der Komponente in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld bedeuten. Dadurch wird der Radius der Bahnkomponente senkrecht zum Magnetfeld verkleinert und somit für das Teilchen die Wahrscheinlichkeit größer, in einen falschen Käfig zu gelangen. Eine Einfügung dieser Korrektion würde die Durchrechnung ungemein komplizieren. Für den Fall, daß die Spaltbreite klein gegen den Bahnradius ist, wird die Korrektion überdies klein*, weshalb in der vorliegenden Bemerkung dieser Tatsache nicht Rechnung getragen ist. Somit stellen die gefundenen

* Es seien zur Übersicht für einige Höhen h und die dazugehörigen größtmöglichen Ablenkungswinkel aus der Ebene senkrecht zum Magnetfeld die Änderungen der Fehlerwinkel in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld gegeben (Spaltbreite 1,5 mm).

h mm	Fehlerwinkel ohne Ablenk. aus der Ebene senkrecht zum Magnetfeld	Fehlerwinkel bei maximaler Ablenk. aus der Ebene senkrecht zum Magnetfeld
2	37°	42°
1	55°	71°
0,5	45°	118°

Einerseits ist jedoch die Wahrscheinlichkeit dieser Extremwerte sehr gering, und andererseits liegt der kritische Bereich bei sehr kleinem h, so daß die hier vorzunehmende Korrektion ebenfalls klein sein würde.

Fehlerwerte in dieser Beziehung Minimalwerte dar, die noch etwas überschritten werden, wenn in dem betrachteten Falle auch nur um ein geringes.

Die Formel für die Berechnung des Wirkungsquerschnitts aus den Versuchsdaten ist:

$$q = \frac{1}{(p_2 - p_1)\,(W - w)} \log \text{nat} \left(\frac{J_1}{i_1} : \frac{J_2}{i_2} \right).$$

Dabei bedeuten J_1 und J_2 die Elektronen- bzw. Ionenmengen, die bei den Drucken p_1 und p_2 in den hinteren Käfig gelangen nach Durchlaufung des größeren Weges $W = FC$, und i_1 und i_2 diejenigen, die in beide Käfige gelangen nach Durchlaufung des kleineren Weges $w = FB$.

Wir wollen nun mit V_p und H_p die Elektronen- bzw. Ionenmengen bezeichnen, die beim Druck p theoretisch (also bei unendlich kleiner Spaltbreite) in K_v und K_h gemessen werden müßten. Obwohl, wie wir sahen, aus Gründen des e-funktionalen Abfalls der Intensität der mittlere räumliche Winkel in Richtung gegen die Elektronen- bzw. Ionenbewegung größer ist als in Richtung des Strahles, so zeigt sich, wie zu erwarten, daß die abgelenkte Elektronenmenge, die eine Blende in Richtung des Strahles durchquert, größer ist als die Menge, die entgegen der Strahlrichtung durch die Blende reflektiert wird. Da nämlich die in jedem Strahlbündelquerschnitt abgelenkte Menge proportional der jeweiligen Intensität ist, so ist die im „wirkenden Wege" W—w im vorderen Käfig abgelenkte Menge gleich

$$J_0 \int_w^W e^{-qpx} = J_0 \,(e^{-qpw} - e^{-qpW}) = V_p,$$

wo x den Abstand von der Elektronen- bzw. Ionenquelle bedeutet. Daraus ergibt sich für die Menge, die in der Strahlrichtung z. B. in den letzten Käfig zuviel gelangt:

$$\frac{(e^{-qp(W-H)} - e^{-qpW})\,\Theta_p\big|_0^- H}{(e^{-qpw} - e^{-qpW})\,4\pi}\, V_p.$$

Dieser Wert ist aber größer als die Menge, die aus dem letzten Käfig durch die Blende zurückreflektiert wird und die durch den Wert

$$\frac{(e^{-qpW} - e^{-qp(W+H)})\,\Theta_p\big|_0^+ H}{(e^{-qpw} - e^{-qpW})\,4\pi}\, V_p$$

dargestellt wird.

In der Differenz der beiden Werte kommt der Fehler, der durch die endliche Blendengröße verursacht wird, zum Ausdruck.

Sind nun J_p und i_p die Intensitätsmengen, die nach Durchlaufung des längeren bzw. kürzeren Weges W und w in dem hinteren Käfig oder in beiden Käfigen gemessen werden, so gilt:

$$\left.\begin{aligned} J_p &= H_p + \frac{e^{-qp(W-H)} - e^{-qpW}}{e^{-qpw} - e^{-qpW}} \cdot \frac{\Theta_p|_0^{-H}}{4\pi} \cdot V_p \\ &\quad - \frac{e^{-qpW} - e^{-qp(W+H)}}{e^{-qpw} - e^{-qpW}} \cdot \frac{\Theta_p|_0^{+H}}{4\pi} \cdot V_p, \\ i_p &= H_p + V_p\Big(1 + \frac{e^{-qp(w-H)} - e^{-qpw}}{e^{-qpw} - e^{-qpW}} \cdot \frac{\Theta_p|_0^{-H}}{4\pi} \\ &\quad \frac{e^{-qpw} - e^{-qp(w+H)}}{e^{-qpw} - e^{-qpW}} \cdot \frac{\Theta_p|_0^{+H}}{4\pi}\Big). \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Daraus kann man H_p und V_p für p_1 und p_2 bestimmen, denn die Werte für J_1, i_1 und J_2, i_2 sind als Versuchswerte gegeben, und alle anderen Daten sind für den speziellen Fall nach der oben gegebenen Methode auszurechnen.

Für das vorliegende Beispiel sind die Versuchswerte*

$$i_1 = 39{,}9, \quad J_1 = 6{,}9, \quad i_2 = 38{,}9, \quad J_2 = 4{,}9,$$

und es ergibt sich

$$\frac{J_{1\,\text{korr.}}}{i_{1\,\text{korr.}}} = \frac{H_1}{V_1 + H_1} = \frac{6{,}75}{39{,}74},$$

$$\frac{J_{2\,\text{korr.}}}{i_{2\,\text{korr.}}} = \frac{H_2}{V_2 + H_2} = \frac{4{,}72}{38{,}57};$$

schließlich wird

$$q_{\text{korr.}}^{**} = 41{,}7\,\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3 \cdot 1\ \text{mm Hg}} \text{ bei } 0^0\,\text{C}.$$

Die Korrektion bedeutet also eine Erhöhung des Wirkungsquerschnitts um 2,96% des gemessenen Wertes. In Fig. 5 ist für drei q-Werte die errechnete Korrektur in Prozenten von q eingetragen (vgl. Fußnote **).

Für den Fall, daß bei der Wirkungsquerschnittsmessung die Messung des Intensitätsverhältnisses J/i das eine Mal im Hochvakuum vorgenommen

---

* Vgl. Anm. *, S. 255.

** Um die Lösung einer höchst komplizierten Integralgleichung zu vermeiden, ist in der Berechnung stets mit q gerechnet worden, wo eigentlich schon $q_{\text{korr.}}$ hätte eingesetzt werden müssen. Ist $q_{\text{korr.}} - q$ klein, so ist der Fehler klein, ist $q_{\text{korr.}} - q$ verhältnismäßig groß, so wird $q_{\text{korr.}}$ entsprechend zu klein gefunden.

wird, wie das bei Elektronenmessungen aus experimentellen Gründen angängig ist, vereinfacht sich die sehr langwierige Rechnung, da dann

$$\frac{J_{\text{vac}}}{i_{\text{vac}}} = \frac{H_{\text{vac}}}{H_{\text{vac}} + V_{\text{vac}}}$$

zu setzen ist*.

Wir kommen nun zu der Frage, wie sich die Wirkungsquerschnittskorrektion mit der Spaltbreite ändert. Setzt man in die Gleichungen (1), S. 258 die errechneten Werte für H und V ein, die für eine bestimmte Blendengröße gelten, so kann man die Gleichungen nach J und i auflösen.

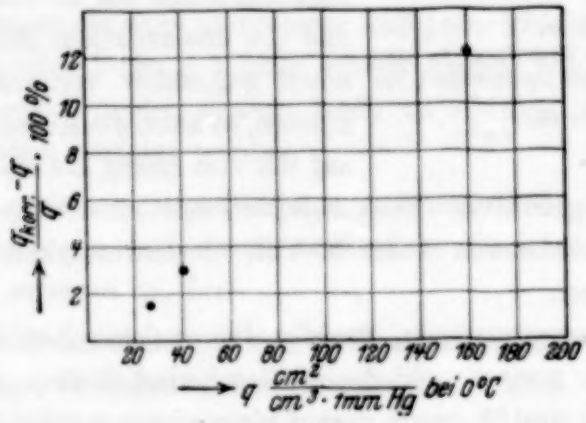


Fig. 5.
Die prozentuale Korrektur in Abhängigkeit vom gemessenen Wirkungsquerschnitt.

Wählt man nun bei rechtwinkligen Spalten die Spaltbreite b z. B. halb so groß, so müssen die Werte für H und V zwangsläufig auch halb so groß werden. Berechnet man außerdem den räumlichen Winkel $\Theta|_0^{\pm H}$ für die neue Spaltbreite und setzt die Werte in die Gleichung (1) ein, so erhält man Werte für J und i, aus denen sich dann der Wirkungsquerschnitt ergibt, den man mit der halben Spaltbreite gemessen haben würde. In unserem Beispiel war $q = 40{,}5\ \text{cm}^2/\text{cm}^3 \cdot 1\ \text{mm Hg}$ bei 0^0 C und $q_{\text{korr.}} = 41{,}7\ \text{cm}^2/\text{cm}^3 \cdot 1\ \text{mm Hg}$ bei 0^0 C für die Spaltbreite 1,5 mm. Daraus wurden nun die q-Werte für die Spaltbreiten 0,75 und 0,075 mm berechnet, und die sich daraus ergebende prozentuale Korrektur ist in Fig. 6 in Abhängigkeit von der Spaltbreite aufgetragen. Mit kleiner werdender Spaltbreite fällt die Korrektur zuerst langsam, so daß die Änderung des Wirkungsquerschnitts mit der

* Es sei darauf hingewiesen, daß $J_{\text{vac}}/i_{\text{vac}} \neq 1$ auf geometrische Apparaturfehler und Dämpfe zurückzuführen ist. Die Beseitigung dieses Fehlers durch das Doppelverhältnis bleibt auch bei der Korrektion streng erhalten.

Verkleinerung der Spaltbreite erst bei verhältnismäßig sehr kleiner Spaltbreite in Erscheinung tritt.

Gültigkeitsbereich der Untersuchungen. Unter Voraussetzung gleicher Wahrscheinlichkeit aller Ablenkungswinkel gilt unsere Betrachtung so lange, wie wir mit elastischen Stößen ausschließlich rechnen können. Da für den Ionenstoß, obwohl das Gebiet noch sehr im Dunkel liegt, sichergestellt ist, daß die Ausbeute an unelastischen Stößen in dem Geschwindigkeitsbereich bis 30 Volt so gering ist, daß die unelastischen Stöße den elastischen gegenüber vernachlässigt werden können, so kann die Korrektionsrechnung auf die von Herrn Ramsauer und dem Verfasser* durchgeführten Wirkungsquerschnittsmessungen von Gasen gegenüber Alkaliionen von 1 bis 30 Volt Geschwindigkeit ohne weiteres angewendet werden.

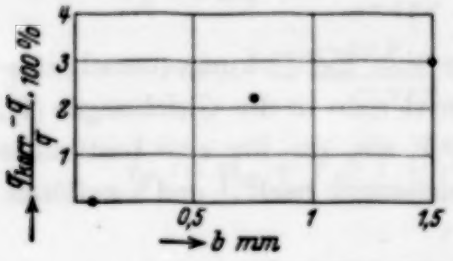


Fig. 6.
Die prozentuale Korrektur in Abhängigkeit von der Spaltbreite b für $q_{b=1,5} = 40{,}5 \frac{cm^2}{cm^3}$.

Für Elektronenmessungen, für die die unelastischen Stöße bei verschiedenen Gasen von verschiedenen Geschwindigkeiten ab nicht mehr zu vernachlässigen sind**, muß darauf hingewiesen werden, daß für unsere Fehlerrechnung uns nur die Ausbeute an unelastischen Stößen interessiert, die sich auf den von uns betrachteten mittleren räumlichen Winkel $\Theta|_0^{\pm H}$ bezieht. Die in Betracht zu ziehende Menge an unelastischen Stößen ist also nur gleich $\frac{\text{Ausbeute} \cdot \Theta|_0^{\pm H}}{4\pi}$***. Die Messung solcher Werte aber, die also gewissermaßen nur die Ausbeute an unelastischen Stößen für einen kleinen Winkelbereich in der Strahlrichtung angeben, hat Herr Löhner**** im hiesigen Institut durchgeführt. Diese Ausbeuten sind für fast alle Gase bei Geschwindigkeiten, die sogar über das Ionisationspotential hinausgehen können, so gering, daß sie in dieser Betrachtung vernachlässigt werden können. Bei großer Ausbeute an unelastischen Stößen müßte ihr bekannter Anteil einer besonderen Rechnung unterzogen werden.

---

* Vgl. Anm. *, S. 255.

** Bei geradlinigen Apparaturen mit Gegenspannung scheiden die unelastischen Stöße tatsächlich gänzlich aus.

*** Gleiche Wahrscheinlichkeit für alle Winkel auch hier vorausgesetzt.

**** H. Löhner, Über den quantenhaften Energieverlust langsamer Elektronen in verdünnten Gasen. Danziger Dissertation 1929 (erscheint demnächst in den Ann. d. Physik).

Die Gültigkeit der vorliegenden Untersuchung auf geradlinige Apparaturen mit Gegenfeldern erleidet für diese von Herrn Brüche* für einige Messungen angewandte Methode eine Einschränkung. Da bei dieser Anordnung die Öffnung des letzten Käfigs und die davorliegende Blende mit einem Netz abgeschlossen werden, so werden bei Anwendung von Gegenfeldern nicht nur die Elektronen zurückgehalten, die Geschwindigkeitsverluste erlitten haben, sondern zum Teil, je nach der Größe des Gegenfeldes, auch die, die trotz größerer Ablenkung der endlichen Blendenöffnung wegen in den letzten Käfig gelangen müßten. (Der Grund hierfür liegt in der Abnahme ihrer Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Gegenfeldes mit dem cos des Ablenkungswinkels aus der Bahnrichtung.) Da außerdem wegen der dann im hinteren Käfig sehr kleinen Geschwindigkeit der Elektronen oder Ionen mit einer großen Anzahl von Zusammenstößen gleich nach Eintritt in den letzten Käfig zu rechnen ist, so müßte dies Problem besonders verfolgt werden.

Bei der meistens angewendeten magnetischen Anordnung fallen wesentliche Ladungen und damit auch diese Einschränkung, die kaum quantitativ zu erfassen ist, fort.

Was nun die Annahme gleicher Wahrscheinlichkeit aller Ablenkungswinkel anbelangt, so liegen dieser Annahme für kleine Geschwindigkeiten keine direkten Messungen zugrunde. Jedoch hat Herr Kollath** in seiner Arbeit über die senkrechte Ablenkung langsamer Elektronen an Gasmolekülen den Verlauf aller Wirkungsquerschnittskurven bei Annahme gleicher Wahrscheinlichkeit aller Ablenkungswinkel in ihrem Anfangsbereich auf elastische Stöße zurückführen können. Und ferner hat Herr Kollath aus seinen Messungen der senkrechten Ablenkung langsamer Elektronen bei Annahme der gleichen Wahrscheinlichkeit für alle Ablenkungswinkel (für elastische und auch für unelastische Stöße) dasselbe Verhältnis der unelastischen Stöße zu den elastischen Stößen herausgerechnet, wie es Herr Löhner bei der gleichen Annahme aus seinen Messungen an langsamen Elektronen geringer Ablenkung gefunden hat***. Damit erfährt die Annahme gleicher Wahrscheinlichkeit aller Ablenkungswinkel eine gewisse, wenn auch indirekte Rechtfertigung.

Daß bei größeren Geschwindigkeiten die kleinen Ablenkungswinkel (in Richtung der Elektronenbewegung) bevorzugt werden, ist für Elek-

---

* E. Brüche, Ann. d. Phys. (4) **81**, 537, 1926.
** R. Kollath, Ann. d. Phys. (4) **87**, 259, 1928.
*** Vgl. Anm. ****, S. 260.

tronen durch eine Reihe von Experimentalarbeiten erwiesen*, doch genügt das Material bisher nicht, um eine darauf basierende Wirkungsquerschnitts-Korrektionsrechnung lohnend erscheinen zu lassen. Jedenfalls sei hervorgehoben, daß bei Bevorzugung kleiner Ablenkungswinkel in Richtung des Strahles der Fehler, der durch den Einfluß der Blendengröße entsteht, groß, ja sogar sehr groß werden kann, und daß er sich bei Änderung der Blendengröße stark ändern muß. Der gemessene Wirkungsquerschnitt müßte in dem Falle also als eine von den Apparaturdimensionen stark abhängige Größe angesehen werden.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule.

---

* Nach Abschluß dieser Arbeit kommt mir die Arbeit von Cox (Phys. Rev. **34**, 1426, 1929) in die Hände, die die Streuung von positiven Lithiumionen in Quecksilberdampf behandelt. Danach ist der gefundene Wirkungsquerschnitt (untersucht oberhalb 40 Volt Ionengeschwindigkeit) von der Blendengröße abhängig, was auf eine Bevorzugung der kleinen Ablenkungswinkel zurückgeführt wird.

Über die Intensitäten der Multipollinien in der Balmerserie.

Von **J. Blaton** in Lemberg.

(Eingegangen am 25. Januar 1930.)

Ausgehend von dem Näherungswert des Vektorpotentials für das zentralsymmetrische Einelektronenproblem werden Relationen für die Intensitäten der „verbotenen" Multipollinien angegeben, die dann für den Fall der Balmerserie des Wasserstoffs spezialisiert werden.

Setzt man beim Atom eine Dipolstrahlung voraus, so erhält man die bekannten Auswahlregeln der Quantenmechanik. Bei strenger Berücksichtigung der retardierten Potentiale erhält man aber, wie A. Rubinowicz* gezeigt hat, auch bei „verbotenen" Übergängen, die also nicht dem Auswahlprinzip entsprechen, eine nicht verschwindende Strahlung, die von einem Multipol herrührt.

Im folgenden soll zunächst ein allgemeiner Ausdruck für die Intensitäten der Multipollinien im Falle eines Einelektronenproblems angegeben und dann weiter auf die Balmerserie des Wasserstoffs angewendet werden.

Die in der Zeiteinheit ausgestrahlte Energie ist gegeben durch

$$E = \frac{c k^2}{8\pi} r^2 \int_K [\bar{\mathfrak{r}}\,\mathfrak{A}][\bar{\mathfrak{r}}\,\tilde{\mathfrak{A}}]\,d\omega, \qquad (1)^{**}$$

wobei $k = \frac{2\pi\nu}{c}$ (ν ausgestrahlte Schwingungsfrequenz), $\mathfrak{A}$ das retardierte Vektorpotential ($\sim$ zeigt den konjugiert-komplexen Wert an), $\bar{\mathfrak{r}}$ den Einheitsvektor in der $\mathfrak{r}$-Richtung und $d\omega$ das ϑ, φ entsprechende Raumwinkelelement bedeuten. Die Integration ist über die Einheitskugel K zu erstrecken. $\mathfrak{A}$ ist dabei bis auf den Zeitfaktor $e^{2\pi i\nu t}$ aus der Stromdichteverteilung $\mathfrak{J}$ bestimmt durch

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{c}\int \mathfrak{J}\frac{e^{-ikR}}{R}\,d\tau_1. \qquad (2)$$

Dabei bezeichnet R den Abstand des Aufpunktes P, in dem wir $\mathfrak{A}$ bestimmen, vom Punkte P_1 des Quellgebietes. Die Integration ist über das ganze Quellgebiet zu erstrecken.

---

* A. Rubinowicz, Phys. ZS. **29**, 817, 1928; ZS. f. Phys. **53**, 267, 1929.

** A. Rubinowicz, ZS. f. Phys., l. c.

$\mathfrak{Z}$ ist nach Schrödinger gegeben durch

$$\mathfrak{Z} = \frac{eh}{4\pi i m_0} (\widetilde{u}_{\sigma'} \operatorname{grad}_1 u_\sigma - u_\sigma \operatorname{grad}_1 \widetilde{u}_{\sigma'}) . \tag{3}$$

u_σ und $\widetilde{u}_{\sigma'}$ sind dabei die Eigenfunktionen der stationären Zustände des Atoms, die sich im Falle eines Einelektronenproblems bei kugelsymmetrischem Kraftfelde darstellen lassen als

$$u_\sigma = R_\sigma F_n , \qquad \widetilde{u}_{\sigma'} = R_{\sigma'} F_{n'} . \tag{4}$$

R_σ, $R_{\sigma'}$ bedeuten Funktionen von r_1 allein und sind nur von den azimutalen Quantenzahlen n bzw. n' und den Hauptquantenzahlen l bzw. l' abhängig, während F_n und $F_{n'}$ räumliche Kugelfunktionen vom Grade n bzw. n' sind und noch von den magnetischen Quantenzahlen μ bzw. μ' abhängen. Es ist dabei in R_σ der Normierungsfaktor nach r_1 und in F_n der nach ϑ_1 und φ_1 enthalten zu denken. Bei der Berechnung der Intensitäten wollen wir immer die über alle μ und μ' summierte Intensität angeben.

Benutzt man für $\frac{e^{-ikR}}{R}$ in (2) die Heinesche Entwicklung, so läßt sich $\mathfrak{A}$ nach A. Rubinowicz durch folgenden Näherungswert darstellen*:

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{c} \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{(ik)^p}{1 \cdot 3 \cdots (2p-1)} \int \mathfrak{Z} r_1^p P_p(\cos\chi) d\tau_1 , \tag{5}$$

$p = \big||n-n'|-1\big|$; χ bedeutet den Winkel zwischen den Richtungen $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{r}_1$.

Setzt man zur Abkürzung

$$M = R_{\sigma'} \frac{dR_\sigma}{dr_1} - R_\sigma \frac{dR_{\sigma'}}{dr_1} ,$$

so wird gemäß (3) und (4)

$$\mathfrak{Z} = \frac{eh}{4\pi i m_0} \{ M \bar{\mathfrak{r}}_1 F_n F_{n'} + (F_{n'} \operatorname{grad}_1 F_n - F_n \operatorname{grad}_1 F_{n'}) R_\sigma R_{\sigma'} \} \tag{6}$$

oder, wenn man die Relationen zwischen den räumlichen Kugelfunktionen berücksichtigt,

$$\mathfrak{Z} = \frac{eh}{4\pi i m_0} \left\{ \left(\frac{r_1}{2n+1} M + R_\sigma R_{\sigma'} \right) F_{n'} \operatorname{grad}_1 F_n \right.$$
$$\left. - M \frac{r_1^{2n+2}}{2n+1} F_{n'} \operatorname{grad}_1 \frac{F_n}{r_1^{2n+1}} - R_\sigma R_{\sigma'} F_n \operatorname{grad}_1 F_{n'} \right\} . \tag{6'}$$

Nehmen wir $n > n'$ an (was wir tun dürfen, wenn wir nur festhalten, daß dann die Wahl von l bzw. l' zur Bezeichnung der größeren

* A. Rubinowicz, l. c. Relation (14).

Hauptquantenzahl nicht mehr frei ist), so gibt nur das Glied mit $F_{n'}\,\mathrm{grad}_1 F_n$ aus (6') in (5) eingesetzt, ein von Null verschiedenes Integral *.

Den Fall $n = n'$ wollen wir später behandeln.

Bezeichnen wir

$$U = \int_0^\infty \left(\frac{M}{2n+1} r_1 + R_\sigma R_{\sigma'}\right) r_1^{2n}\, dr_1, \tag{7}$$

so erhalten wir aus (5) und (6') für $n > n'$

$$\mathfrak{A} = \frac{eh}{4\pi i m_0 c} \cdot \frac{e^{-ikr}}{r} \cdot \frac{(ik)^p}{1\cdot 3\cdots(2p-1)}\, U \int_K \frac{F_{n'}\,\mathrm{grad}_1 F_n}{r_1^{n+n'-1}} P_p(\cos\chi)\, d\omega_1. \tag{8}$$

Die Integration über die Einheitskugel K läßt sich leicht ausführen, wenn man die Komponenten von $F_{n'}\,\mathrm{grad}_1 F_n$ nach räumlichen Kugelfunktionen entwickelt und bedenkt, daß nur das Glied vom niedrigsten Grade (nämlich p) dieser Entwicklung, in (8) eingesetzt, ein nicht verschwindendes Integral ergibt.

Bedeutet u_1 eine der drei Richtungen x_1, y_1 oder z_1 und $\varkappa = n + n' - 1$ den Grad des Polynoms $F_{n'} \dfrac{\partial}{\partial u_1} F_n$, so gilt **

$$\varphi^\varkappa = F_{n'} \frac{\partial}{\partial u_1} F_n = \Phi^\varkappa + r^2 \Phi^{\varkappa-2} + \cdots + r^{2n'} \Phi^{n-n'-1},$$

$$\Delta^1 \varphi^\varkappa = 2(2\varkappa - 1)\Phi^{\varkappa-2} + 4(2\varkappa - 3) r^2 \Phi^{\varkappa-4} + \cdots,$$

$$\Delta^{n'} \varphi^{n+n'-1} = 2^{n'} n'! (2n-1)(2n-3)\cdots(2p+3)\Phi^{n-n'-1} ***.$$

Dabei bedeutet hier Φ eine räumliche Kugelfunktion und der obere Index ihren Grad.

Berücksichtigen wir noch, daß

$$\Delta^{n'} F_{n'} \frac{\partial}{\partial u_1} F_n = \frac{\partial}{\partial u_1} \Delta^{n'} F_{n'} F_n ****,$$

---

* Vgl. l. c. Fußnote S. 270 sowie l. c. Relation (13).

** E. Heine, Theorie der Kugelfunktionen, Bd. I, S. 324, Berlin 1878.

*** Das Δ-Verfahren bricht nach n'-facher Anwendung ab.

**** Der Beweis folgt unmittelbar daraus, daß wegen

$$\Delta F_{n'} \frac{\partial}{\partial u_1} F_n = 2\,\mathrm{grad}\, F_{n'} \cdot \mathrm{grad} \frac{\partial}{\partial u_1} F_n$$

nach n'-facher Anwendung der Δ-Operation in $\Delta^{n'} F_{n'} \dfrac{\partial}{\partial u_1} F_n, F_{n'}$ nur in Differentialquotienten von der Form $\dfrac{\partial^{n'} F_{n'}}{\partial x^\alpha \partial y^\beta \partial z^\gamma}$ auftritt; dies sind aber Konstanten.

so erhalten wir

$$\int_K \frac{F_{n'}\,\mathrm{grad}_1 F_n}{r_1^{n+n'-1}} P_p(\cos\chi)\,d\omega_1 = \frac{4\pi}{2^{n'}n'!(2n-1)(2n-3)\dots(2p+1)} \frac{\mathrm{grad}\,\Delta^{n'} F_n F_{n'}}{r^{n-n'-1}}. \quad (9)$$

Wir wollen noch das durch (7) gegebene Integral U etwas vereinfachen:

$$M = R_{\sigma'}\frac{dR_\sigma}{dr_1} - R_\sigma \frac{dR_{\sigma'}}{dr_1} = \frac{d(R_\sigma R_{\sigma'})}{dr_1} - 2R_\sigma \frac{dR_{\sigma'}}{dr_1}.$$

Bezeichnen wir

$$\left.\begin{aligned} I_1 &= \int_0^\infty \frac{d(R_\sigma R_{\sigma'})}{dr_1} r_1^{2n+1}\,dr_1, \qquad I_2 = \int_0^\infty R_\sigma \frac{dR_{\sigma'}}{dr_1} r_1^{2n+1}\,dr_1, \\ & \qquad\qquad I_3 = \int_0^\infty R_\sigma R_{\sigma'} r_1^{2n}\,dr_1, \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

so wird

$$U = \frac{1}{2n+1}(I_1 - 2I_2) + I_3.$$

Löst man I_1 durch partielle Integration und bedenkt, daß der radiale Anteil unserer Eigenfunktionen an den Integrationsgrenzen verschwindet, so erhält man

$$I_1 = -(2n+1)I_3, \quad \text{also} \quad U = -\frac{2}{2n+1} I_2. \quad (11)$$

Da $\Delta^{n'} F_n F_{n'}$ eine räumliche Kugelfunktion vom Grade $q = n - n'$ ist — wir wollen sie zur Abkürzung X_q nennen —, so wird

$$[\bar{\mathfrak{r}}\,\mathrm{grad}\,X_q]\,[\bar{\mathfrak{r}}\,\mathrm{grad}\,\widetilde{X}_q] = \mathrm{grad}\,X_q \cdot \mathrm{grad}\,\widetilde{X}_q - q^2 \frac{X_q \cdot \widetilde{X}_q}{r^2}. \quad (12)$$

Da

$$\int_K \frac{\mathrm{grad}\,X_q \cdot \mathrm{grad}\,\widetilde{X}_q}{r^{2n-2n'-2}}\,d\omega = q(2q+1)\int_K \frac{X_q X_q}{r^{2n-2n'}}\,d\omega, \quad (13)^*$$

so erhalten wir schließlich für E aus (1), (8), (9), (11), (12) und (13)

$$E = \frac{e^2 h^2 (2k)^{2q}}{2\pi c m_0^2}\left(\frac{n!}{(2n+1)!}\right)^2 \frac{q(q+1)}{(n'!)^2} I_2^2 \int_K \frac{\Delta^{n'} F_n F_{n'} \cdot \Delta^{n'} \widetilde{F_n F_{n'}}}{r^{2n-2n'}}\,d\omega, \quad (14)$$

wobei $q = n - n'$.

Wir haben noch den Fall $n = n'$ zu behandeln. Aus (5) ergibt sich in erster Näherung eine Quadrupolstrahlung. Wir müssen jetzt $p = 1$ setzen und entnehmen 3 aus (6).

---

* A. Rubinowicz, Phys. ZS. **29**, 821, 1928.

Da wegen der Orthogonalität unserer Eigenfunktionen für $n = n'$ und $l \neq l'$

$$\int_0^\infty R_\sigma R_{\sigma'} r_1^{2n+2} dr_1 = 0, \tag{15}$$

so wird

$$\mathfrak{A} = \frac{eh}{4\pi i m_0 c} \cdot \frac{e^{-ikr}}{r} (ik) U_1 \int_K \frac{\bar{\mathfrak{r}}_1 F_n F_{n'}}{r_1^{n+n'}} \cos\chi \, d\omega_1, \tag{16}$$

wobei

$$U_1 = \int_0^\infty M r_1^{2n+3} dr_1.$$

Wir formen U_1 genau so um, wie wir es oben mit U getan haben, und erhalten dann bei Berücksichtigung von (15) durch partielle Integration

$$U_1 = -2 \int_0^\infty R_\sigma \frac{dR_{\sigma'}}{dr_1} r_1^{2n+3} dr_1. \tag{17}$$

Das Integral über die Kugelfunktionen läßt sich lösen, wenn man $F_n \cdot F_{n'}$ wie vorhin nach räumlichen Kugelfunktionen entwickelt; es geben dann von den entwickelten Gliedern nur die beiden vom Grade 2 und 0, in (16) eingesetzt, ein nicht verschwindendes Integral:

$$F_n \cdot F_{n'} = \Phi_{2n} + r_1^2 \Phi_{2n-2} + \cdots + r_1^{2n-2} \Phi_2 + r_1^{2n} \Phi_0. \tag{18}$$

Da

$$\bar{\mathfrak{r}}_1 \Phi_2 = \frac{1}{5} \left(r_1 \operatorname{grad}_1 \Phi_2 - r_1^5 \operatorname{grad} \frac{\Phi_2}{r_1^5} \right) \tag{19}$$

und $\operatorname{grad} \frac{\Phi_2}{r_1^5}$ Kugelfunktionen nur vom dritten Grade enthält, so liefert das zweite Glied aus (19) zu (16) keinen Beitrag; es wird also

$$\int_K \frac{\bar{\mathfrak{r}}_1 F_n F_{n'}}{r_1^{n+n'}} \cos\chi \, d\omega_1 = \frac{4\pi}{3 \cdot 5} \frac{\operatorname{grad} \Phi_2}{r} + \frac{4\pi}{3} \bar{\mathfrak{r}} \Phi_0. \tag{20}$$

E ergibt sich dann aus (1), (16) und (20) zu

$$E = \frac{e^2 \cdot h^2 \cdot k^4}{8\pi \cdot 3^2 \cdot 5^2 \cdot m_0^2 c} U_1^2 \int_K \frac{[\bar{\mathfrak{r}} \operatorname{grad} \Phi_2] [\bar{\mathfrak{r}} \operatorname{grad} \widetilde{\Phi}_2]}{r^2} d\omega$$

oder gemäß (12) und (13)

$$E = \frac{e^2 h^2 k^4}{4 \cdot 3 \cdot 5^2 \pi m_0^2 c} U_1^2 \int_K \frac{\Phi_2 \widetilde{\Phi}_2}{r^4} d\omega. \tag{21}$$

Φ_2 läßt sich dabei durch das Δ-Verfahren aus (18) bestimmen. Aus (20) ersieht man, daß der Übergang $n = 0$, $n' = 0$, $\mathfrak{A}$ in der $\mathfrak{r}$-Richtung ergibt, also strahlungslos ist, wie zu erwarten war.

Wir wollen nun unsere Resultate (14) und (21) auf die Balmerserie des Wasserstoffs anwenden. Es sind dann folgende Multipolübergänge möglich:

$$l_n \to 2_0, \quad l_n \to 2_1, \quad l_1 \to 2_1.$$

Wir betrachten zunächst den Übergang $l_n \to 2_0$. Es ist dann

$$\widetilde{u}_{\sigma'} = R_{\sigma'} = \frac{1}{8\sqrt{2\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_1}{2a_0}} L_2^1\left(\frac{r_1}{a_0}\right), \tag{22}$$

wobei jetzt $R_{\sigma'}$ auch die Normierungskoeffizienten nach ϑ_1 und φ_1 enthalten soll, da wir $F_{n'} = 1$ setzen.

R_σ ist nach Schrödinger gegeben durch

$$R_\sigma = \frac{1}{N_{r_1}} \left(\frac{2}{l a_0}\right)^n e^{-\frac{r_1}{l a_0}} L_{n+l}^{2n+1}\left(r_1 \frac{2}{l a_0}\right), \tag{22'}$$

wobei N_{r_1} den Normierungskoeffizienten nach r_1 bedeutet:

$$\frac{1}{N_{r_1}} = \sqrt{\left(\frac{2}{l a_0}\right)^3 \frac{1}{2l} \frac{(l-n-1)!}{[(l+n)!]^3}}. \tag{22''}$$

$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_0 e^2}$ ist der „Radius" des Wasserstoffatoms im Grundzustande. L_{n+l}^{2n+1} bedeutet die $(2n+1)$-Derivierte des $(n+l)$-Laguerreschen Polynoms. Da $n' = 0$, so gibt das Integral über die Kugelfunktionen in (14)

$$\int_K \frac{F_n \widetilde{F}_n}{r^{2n}} d\omega = 1. \tag{23}$$

Diesen Wert müssen wir noch mit dem „Gewicht" $(2n+1)$ multiplizieren, um die Gesamtintensität aller μ-Komponenten zu erhalten.

Wir haben noch I_2 aus (10) zu berechnen. Da

$$\frac{dR_{\sigma'}}{dr_1} = -\frac{1}{8a_0\sqrt{2\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_1}{2a_0}} \left(\frac{r_1}{a_0} - 4\right), \tag{24}$$

so wird gemäß (10), (22') und (24)

$$I_2 = -\frac{1}{N_{r_1}} \left(\frac{2}{l a_0}\right)^n \frac{1}{8a_0\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(\frac{1}{a_0} K_1 - 4K_2\right), \tag{25}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} K_1 &= \int_0^\infty e^{-\alpha r_1} L_{n+l}^{2n+1}(\beta r_1) r_1^{2n+2} dr_1, \\ K_2 &= \int_0^\infty e^{-\alpha r_1} L_{n+l}^{2n+1}(\beta r_1) r_1^{2n+1} dr_1, \\ \alpha &= \frac{1}{a_0}\left(\frac{1}{l} + \frac{1}{2}\right), \quad \beta = \frac{2}{l a_0}. \end{aligned}\right\} \tag{25'}$$

Die Integrale K_1 und K_2 lösen wir nach der bekannten Methode der erzeugenden Funktion*

$$\sum_{l=n+1}^{\infty} L_{n+l}^{2n+1}(\beta r_1)\frac{t^{l-n-1}}{(l+n)!} = -\frac{e^{-\beta\frac{t}{1-t}r_1}}{(1-t)^{2n+2}}.$$

Multiplizieren wir beide Seiten dieser Gleichung mit

$$e^{-\alpha r_1} r_1^{\gamma}$$

und integrieren beiderseits, so wird

$$\left.\begin{aligned}\sum_{l=n+1}^{\infty}\int_0^{\infty} e^{-\alpha r_1} L_{n+l}^{2n+1}(\beta r_1) r_1^{\gamma}\, dr_1 \frac{t^{\varrho}}{(l+n)!} \\ = -\gamma!\frac{1}{\alpha^{\gamma+1}}(1-t)^{\gamma-2n-1}\left(1-\frac{\alpha-\beta}{\alpha}t\right)^{-(\gamma+1)},\\ \varrho = l-n-1.\end{aligned}\right\} \quad (26)$$

Man findet dann durch Koeffizientenvergleichung

$$K_1 = -(l+n)!(2n+2)!\frac{1}{\alpha^{2n+3}}\left[(-1)^{\varrho}\binom{-(2n+3)}{\varrho}\left(\frac{\alpha-\beta}{\alpha}\right)^{\varrho} - (-1)^{\varrho-1}\binom{-(2n+3)}{\varrho-1}\left(\frac{\alpha-\beta}{\alpha}\right)^{\varrho-1}\right]^{**}, \quad (27)$$

wenn $\gamma = 2n+2$ gesetzt wird, und

$$K_2 = -(l+n)!(2n+1)!\frac{1}{\alpha^{2n+2}}(-1)^{\varrho}\binom{-(2n+2)}{\varrho}\left(\frac{\alpha-\beta}{\alpha}\right)^{\varrho}, \quad (27')$$

wenn $\gamma = 2n+1$ ist.

Da $\frac{\alpha-\beta}{\alpha} = \frac{l-2}{l+2}$ und $\binom{-m}{\varkappa} = (-1)^{\varkappa}\binom{m+\varkappa-1}{\varkappa}$, so erhalten wir aus (25), (27) und (27') unter Heranziehung von (22'')

$$I_2^2 = \frac{1}{\pi}2^{6n+3}a_0^{2n-4}l^{2n}\frac{(l+n)!}{(l-n-1)!}\frac{(l-2)^{2l-2n-4}}{(l+2)^{2l+2n+4}}[l^2(n-2)+4]^2. \quad (28)$$

Setzen wir noch

$$k = \frac{\pi N}{2}\frac{(l-2)(l+2)}{l^2}, \quad (28')$$

wo N die Rydbergkonstante für die Wellenzahl bedeutet, so erhalten wir aus (14), (23), (28) und (28')

$$E = \frac{2^4\cdot e^4}{m_0 c a_0^3}(8\pi N a_0)^{2n}\left(\frac{n!}{(2n+1)!}\right)^2 n(n+1)(2n+1)\frac{(l+n)!}{(l-n-1)!}\frac{(l-2)^{2l-4}}{(l+2)^{2l+4}}\frac{1}{l^{2n}}[l^2(n-2)+4]^2. \quad (29)$$

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 486, 1926.

** Man beachte, daß K_1 für die Dipolstrahlung ($n = 1$) verschwindet, was sich auch unmittelbar aus (25') bei Heranziehung von (15) erkennen läßt.

Die Abnahme dieser Intensität mit wachsendem n ist ebenso wie bei der von A. Rubinowicz gefundenen Intensität der Lymanserie* in erster Näherung durch die n-te Potenz von $(8\pi N a_0)^2$ gegeben.

Für $n = 1$ erhalten wir die Intensitäten der Dipollinien. Es wird dann

$$E = \frac{2^9 \pi^2 e^4 N^2}{3 m_0 c a_0} \frac{1}{l} \frac{(l-2)^{2l-2}}{(l+2)^{2l+2}} (l^2-1)^{**}. \tag{30}$$

Wir betrachten nun den Übergang $l_n \to 2_1$:

$$\tilde{u}_{\sigma'} = F_{n'} R_{\sigma'}. \tag{31}$$

In $R_{\sigma'} F_{n'}$ sind jetzt $2n'+1 = 3$ Eigenfunktionen zu denken; es sind dies, bis auf den allen drei gemeinsamen Faktor $R_{\sigma'}$,

$$x = r \sin\vartheta \cos\varphi, \quad y = r \sin\vartheta \sin\varphi, \quad z = r\cos\vartheta. \tag{31'}$$

Diese drei Funktionen müssen wir noch mit $\frac{1}{N_{\vartheta_1 \varphi_1}} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}$ multiplizieren. Das in (14) auftretende Integral über die Kugelfunktionen läßt sich nun leicht ermitteln, da

$$\Delta^1 F_n F_{n'} = 2 (\operatorname{grad} F_{n'} \operatorname{grad} F_n) = 2\left(\frac{\partial F_{n'}}{\partial x} \cdot \frac{\partial F_n}{\partial x} + \frac{\partial F_{n'}}{\partial y} \cdot \frac{\partial F_n}{\partial y} + \frac{\partial F_{n'}}{\partial z} \cdot \frac{\partial F_n}{\partial z}\right).$$

Es sind also gemäß (14) und (31') folgende drei Integrale zu berechnen:

$$\int_K \frac{\partial F_n}{\partial x} \cdot \frac{\partial \widetilde{F}_n}{\partial x} \frac{d\omega}{r^{2n-2}}, \quad \int_K \frac{\partial F_n}{\partial y} \cdot \frac{\partial \widetilde{F}_n}{\partial y} \frac{d\omega}{r^{2n-2}}, \quad \int_K \frac{\partial F_n}{\partial z} \cdot \frac{\partial \widetilde{F}_n}{\partial z} \frac{d\omega}{r^{2n-2}}.$$

Da uns aber die Intensitäten der μ'-Komponenten nicht interessieren, bilden wir die Summe der obigen drei Integrale und erhalten

$$\int_K \frac{\operatorname{grad} F_n \operatorname{grad} \widetilde{F}_n}{r^{2n-2}} d\omega = n(2n+1) \int_K \frac{F_n \widetilde{F}_n}{r^{2n}} d\omega.$$

Für das in (14) über Kugelfunktionen auftretende Integral ergibt sich also bei Berücksichtigung der Normierung

$$\int \frac{\Delta^{n'} F_n F_{n'} \cdot \Delta^{n'} \widetilde{F_n F_{n'}}}{r^{2n-2n'}} = \frac{3n(2n+1)}{\pi}. \tag{32}$$

Der in (32) angegebene Wert ist noch mit $(2n+1)$ zu multiplizieren, da wir über alle μ zu summieren haben.

---

* A. Rubinowicz, Phys. ZS., l. c. Relation 27.

** Vgl. A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Erg.-Bd. S. 97.

Jetzt muß noch I_2 bestimmt werden:

$$R_{\sigma'} = \frac{1}{12\,a_0\sqrt{6\,a_0^3}}\,L_3^3\left(\frac{r_1}{a_0}\right) = -\frac{1}{2\,a_0\sqrt{6\,a_0^3}}\,e^{-\frac{r_1}{2\,a_0}}, \tag{33}$$

$$\frac{d\,R_{\sigma'}}{d\,r_1} = \frac{1}{4\,a_0^2\sqrt{6\,a_0^3}}\,e^{-\frac{r_1}{2\,a_0}}. \tag{33'}$$

Aus (10), (22') und (33') folgt

$$I_2 = \frac{1}{N_{r_1}}\left(\frac{2}{l\,a_0}\right)^n \frac{1}{4\,a_0^2\sqrt{6\,a_0^3}} \int_0^\infty e^{-\frac{r_1}{a_0}\left(\frac{1}{l}+\frac{1}{2}\right)} L_{n+l}^{2n+1}\left(r_1\frac{2}{l\,a_0}\right) r_1^{2n+1}\,d\,r_1. \tag{34}$$

Das hier auftretende Integral ist aber mit dem in (27') gefundenen K_2 identisch. Wir erhalten daher für

$$I_2^2 = \frac{2^{6n+3}}{3}\,a_0^{2n-6}\,l^{2n}\,\frac{(l+n)!}{(l-n-1)!}\,\frac{(l-2)^{2l-2n-2}}{(l+2)^{2l+2n+2}}. \tag{34'}$$

Es ergibt sich schließlich aus (14), (28') und (32)

$$E = \frac{2^8\,e^4}{m_0\,c\,a_0^3}\,(8\,\pi\,N\,a_0)^{2n-2}\left(\frac{n!}{2n!}\right)^2 (n-1)\,n^2\,\frac{1}{l^{2n-4}}\,\frac{(l+n)!}{(l-n-1)!}\,\frac{(l-2)^{2l-4}}{(l+2)^{2l+4}}. \tag{35}$$

Für $n = 2$ erhalten wir die Intensitäten der „erlaubten" Dipollinien. (35) ergibt dann

$$E = \frac{2^{12}\,e^4\,\pi^2\,N^2}{9\,m_0\,c\,a_0}\cdot\frac{l\,(l-2)^{2l-3}}{(l+2)^{2l+3}}\cdot(l^2-1)^*. \tag{36}$$

Es bleibt noch der Übergang $l_1 \to 2_1$ zu behandeln. Das in (21) auftretende Φ_2 läßt sich in unserem Falle $n = n' = 1$ leicht für die einzelnen $\mu \to \mu'$-Übergänge angeben. Dabei wollen wir die Übergänge von einem beliebigen μ zu allen möglichen μ' bestimmen. Die so gefundene Summe ist von μ unabhängig**.

Wir nehmen also z. B. $F_n = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\,r\cos\vartheta$ (F_n ist normiert gegeben). Es wird dann

$$F_n\,F_{n'} = r^2\,\frac{3}{4\,\pi}\begin{cases}\sin\vartheta\cos\vartheta\cos\varphi\\ \sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi\\ \cos^2\vartheta,\end{cases}$$

---

* Vgl. A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Erg.-Bd. S. 97.

** Herr Prof. Rubinowicz hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß ganz analog wie für die Dipol- auch für die Quadrupolstrahlung ein Summensatz für die magnetische Quantenzahl gilt, aus dem der obige Tatbestand unmittelbar folgt.

also

$$\Phi_2 = \frac{r^2}{4\pi} \begin{cases} P_2^1(\cos\vartheta)\cos\varphi \\ P_2^1(\cos\vartheta)\sin\varphi \\ 2\,P_2^0(\cos\vartheta). \end{cases}$$

Die Ausführung der Integration in (21) ergibt unmittelbar (für die schon summierten μ'-Komponenten)

$$\int_K \frac{\Phi_2 \widetilde{\Phi}_2}{r^4} d\omega = \frac{1}{2\pi}. \tag{37}$$

Die Summierung über die μ-Komponenten gibt dann $\frac{3}{2\pi}$. Nun haben wir noch U_1 zu bestimmen. $R_{\sigma'}$ ist durch (33) gegeben. Aus (17), (22') und (33') ergibt sich

$$U_1 = -\frac{1}{2\,a_0^3\sqrt{6\,a_0^3}} \frac{2}{l\,a_0} \frac{1}{N_{r_1}} \int_0^\infty L_{l+1}^3\left(r_1 \frac{2}{l\,a_0}\right) e^{-\frac{r_1}{a_0}\left(\frac{1}{l}+\frac{1}{2}\right)} r_1^5\, dr_1. \tag{38}$$

Setzen wir $r_1 \frac{2}{l\,a_0} = x$, $\alpha = \frac{l+2}{4}$, so geht (38) über in

$$U_1 = -\frac{1}{2\,a_0^2\sqrt{6\,a_0^3}} \frac{1}{N_{r_1}} \left(\frac{l\,a_0}{2}\right)^5 S, \tag{38'}$$

$$S = \int_0^\infty L_{l+1}^3(x)\, e^{-\alpha x^5}\, dx. \tag{38''}$$

Dieses Integral S lösen wir nach Sommerfeld*

$$S = -\frac{d^5}{d\alpha^5} S_1; \qquad S_1 = \int_0^\infty L_{l+1}^3(x)\, e^{-\alpha x}\, dx = (l+1)!\, \frac{(\alpha-1)^{l+1}}{\alpha^{l-1}}.$$

Der vierte Differentialquotient von S_1 nach α tritt bei Sommerfeld auf, und eine nochmalige Differentiation ergibt schließlich

$$S = -\frac{[(l+1)!]^2}{(l-2)!} \cdot \frac{(\alpha-1)^{l-4}}{\alpha^{l+4}} \{(l+2-4\alpha)(l+3-6\alpha) - 4\alpha^2 + 4\alpha\}$$

oder nach Einsetzen des Wertes für α

$$S = \frac{[(l+1)!]^2}{(l-2)!}\, 2^{14} \frac{(l-2)^{l-3}}{(l+2)^{l+3}}. \tag{39}$$

Aus (38') und (39) folgt, bei Berücksichtigung von (22''):

$$U_1^2 = \frac{2^{17}}{3}(l^2-1) \frac{l^7\,(l-2)^{2l-6}}{(l+2)^{2l+6}}. \tag{40}$$

* A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Erg.-Bd. S. 94.

Wir erhalten also schließlich für E aus (21), (28'), (37) und (40)

$$E = \frac{e^4}{m_0 c a_0^3} \cdot \frac{1}{75} (8\pi N a_0)^4 \frac{1}{l} \frac{(l-2)^{2l-2}}{(l+2)^{2l+2}} (l^2-1). \qquad (41)$$

Um die Intensitätsverhältnisse zwischen den einzelnen Dipol- und Quadrupollinien vergleichen zu können, sei die folgende Tabelle angegeben. Die Intensitäten sind unter Fortlassung des Universalfaktors $\frac{2^6 \pi^2 e^4 N^2}{m_0 c a_0}$ angeführt.

	Übergänge	$l=3$	$l=4$	$l=5$
Quadrupollinien	$l_2 - 2_0$	$176 \cdot 10^{-13}$	$24 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-13}$
	$l_3 - 2_1$	—	$1615 \cdot 10^{-13}$	$1209 \cdot 10^{-13}$
	$l_1 - 2_1$	$198 \cdot 10^{-13}$	$115 \cdot 10^{-13}$	$66 \cdot 10^{-13}$
Dipollinien	$l_1 - 2_0$	$182 \cdot 10^{-7}$	$105 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$
	$l_2 - 2_1$	$874 \cdot 10^{-7}$	$376 \cdot 10^{-7}$	$193 \cdot 10^{-7}$

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. A. Rubinowicz ausgeführt. Es sei mir gestattet, ihm für seine wertvollen Ratschläge auch hier meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Lemberg, Inst. f. theor. Phys. d. Techn. Hochschule, 7. Januar 1930.

Über die Eigenschaften einer einheitlichen physikalischen Theorie*.

II. Maßstäbe, Uhren und eine mögliche Alternative zur Vierkoordinatenbeschreibung.

Von **L. L. Whyte** in London.

(Eingegangen am 1. Februar 1930.)

1. Die besondere Stellung der Quantentheorie rührt von der Tatsache her, daß die klassische und die Relativitätsphysik makroskopisch waren und keine genaue, auf einer Theorie der Struktur der Materie beruhende Theorie der Messung lieferten. 2. In einer einheitlichen Theorie können die Ruhlängen von Maßstäben bekannter Struktur berechnet werden und daher fällt die Lorentztransformation für Längen bei fundamentaler Betrachtung weg. 3. In einer einheitlichen Theorie können die Eigenperioden theoretisch bestimmter Uhren von bekannter Struktur berechnet werden und die Lorentztransformation für Zeiten fällt ebenfalls weg. 4. Da die Gültigkeit der genauen Vierkoordinatenbeschreibung durch die Endlichkeit von c und h begrenzt ist, wäre es möglich, daß das Auftreten der Konstanten c und h eine notwendige Folge der Anwendung der Vierkoordinatenbeschreibung auf Ereignisse ist, deren Anordnung in anderer Weise beschrieben werden sollte. 5. Ein Kurskalkül wird als eine Methode zur Beschreibung der Verkettung von raumzeitlichen Konvergenzen (Koinzidenzen) ohne Gebrauch einer ausgedehnten Zeitkoordinate definiert. Die Annahme, daß ein Kurskalkül möglich ist, erlaubt die Einteilung der Eigenschaften der Koordinatentheorien in solche, die unmittelbare Folgen des Gebrauches von Koordinaten sind, und solche, die eine tieferliegende Struktur der Ereignisse darstellen. Einige Eigenschaften eines Kurskalküls werden erörtert.

§ 1. In der Relativitätstheorie war es zweckmäßig, Maßstäbe und Uhren als primäre Begriffe zu behandeln und die Analyse der entsprechenden physikalischen Systeme auf einen späteren Zeitpunkt zu verschieben**. Eine einheitliche Theorie, die sich auf Quantenphänomene erstreckt, muß jedoch eine Analyse der Struktur von Maßstäben und Uhren liefern und auch beschreiben, unter welchen Bedingungen sie zur Messung von Raum und Zeit gebraucht werden können. Eine einheitliche Theorie muß also

* Fortsetzung von I.: ZS. f. Phys. **56**, 809, 1929. Eine einheitliche Theorie wurde definiert als eine Theorie, die Gravitation, Elektrizität und Quanten als Aspekte einer universellen Strukturart darstellt. Das soll heißen, daß z. B. alle Längen von theoretischer Bedeutung (Größen von Molekülen, Elektronen- und Lichtwellenlängen, usw.) als Funktionen einer Fundamentallänge ausgedrückt werden können, und bedeutet eine tiefere Vereinheitlichung als im allgemeinen von einheitlichen Feldtheorien gefordert wird.

** A. Einstein, Geometrie und Erfahrung, S. 8.

nicht nur die anerkannte Aufgabe aller physikalischen Theorien, nämlich die Korrelation der durch Messung erlangten Zahlen, erfüllen, sondern sie muß auch, da sie eine Theorie der Struktur der Materie enthält, eine Theorie der Messung liefern. Hier wird der Standpunkt vertreten, daß das Fehlen einer auf eine Theorie der Struktur der Materie basierten Theorie der Messung in der klassischen und Relativitätsphysik die Ursache der eigentümlichen Rolle ist, welche die Quantenphänomene in der Entwicklung der physikalischen Theorie spielen.

Bohr* hat darauf hingewiesen, daß die besonderen Schwierigkeiten der Quantentheorie ihren Grund darin haben, daß die Quantenphänomene, trotzdem sie aus der Anwendung experimenteller und mathematischer Methoden stammen, die auf klassischen Begriffen beruhen, doch die wesentliche Unzulänglichkeit dieser Begriffe zu zeigen scheinen. Es ist, als ob wir gezwungen wären, bei vorläufiger Beschreibung von Quantenphänomenen Begriffe zu benutzen, die bereits als ungeeignet erkannt sind. Deshalb erfordert die Weiterentwicklung der physikalischen Theorie eine systematische Methode, um von einem alten zu einem neuen angemessenerem Begriffssystem zu schreiten. Eine solche Transformation ist in der Tat möglich, wenn die neuen Phänomene dahin gedeutet werden können, daß sie die explizite Formulierung von Annahmen erfordern, die im alten System bereits latent waren. Bei Einführung der Begriffe der speziellen Theorie verwendete Einstein diese Methode, indem er ein physikalisches Kriterium für die Ferngleichzeitigkeit lieferte. Es wird hier behauptet, daß die klassischen Begriffe Messung, Maßstab und Uhr vom Standpunkt einer Theorie geordneter raumzeitlicher Koinzidenzen betrachtet, implizite Eigenschaften entfalten, die bei Beschreibung der Quantenphänomene notwendig sind und ein neues heuristisches Prinzip liefern.

Der weitgehende Erfolg der Dirac-Jordanschen Transformationstheorie beruht auf den zwei physikalischen Tatsachen, die in der nichtkommutativen Multiplikation der Quantenvariablen (mit der Endlichkeit von h) resumiert sind, nämlich: 1. der Unterscheidung in Atom- und Elektronenfelder von Phänomenen von bestimmter, räumlicher Größe** und 2. der Begrenzung der Gültigkeit genauer Vierkoordinatenbeschreibung. Eine Analyse von Maßstäben zeigt, daß die erste dieser Eigenschaften für jede Theorie der Messung notwendig ist und daß die klassische Feld-

* N. Bohr, Naturwiss. **16**, 245, 1928; **17**, 483, 1929.

** Diese Folge der Vertauschungsregeln wird selten erwähnt. Die diskreten Eigenwertspektra sind als diskrete Längen (Wellenlängen) beobachtet.

theorie unfähig sein mußte, eine Theorie der Struktur der Materie zu liefern, eben weil ihr diese Eigenschaft fehlte. Andererseits zeigt eine Analyse der raumzeitlichen Anordnung der Ereignisse, wie sie unmittelbar durch Wahrnehmung offenbart wird, die Möglichkeit, zum mindesten prinzipiell, physikalische Phänomene ohne Benutzung eines universellen Vierkoordinatensystems zu beschreiben. So enthüllt eine Analyse der Bedeutung der Messung auf Grund beobachteter Koinzidenzen Tatsachen, die den beiden der Quantenmechanik zugrunde liegenden Tatsachen entsprechen, und wie wir sehen werden, eine wirksame Methode zur Weiterbildung der fundamentalen Theorie ergeben.

Die in § 2 und 3 gegebene Betrachtung von Maßstäben und Uhren ist nur vorläufig, da sie der fundamentaleren Analyse in § 4 und 5 gewisser Aspekte der raumzeitlichen Ordnung von Ereignissen unterliegt.

§ 2. Maßstäbe. Eine Theorie der Maßstäbe hat a) die Existenz endlicher stabiler Strukturen und b) die Bedingungen, unter denen sie vergleichbar sind, zu erörtern.

a) Eine Theorie der Struktur der Materie muß einen kristallenen Stab als eine Gruppe einer endlichen Anzahl von Atomen betrachten, deren Gleichgewichtslagen relativ zueinander unverändert bleiben. Die Atome bewegen sich im allgemeinen nicht aneinander vorbei und Paare benachbarter Atome sind in stabilem Gleichgewicht bei endlichen Entfernungen, die für alle chemisch und energetisch gleichen Paare gleich sind. Diese oder gleichwertige Annahmen sind notwendig, um die Existenz von stabilen, endlichen Strukturen und die Bestimmtheit der relativen Größe von statischen Systemen (Moleküle, Kristallgitter) zu begründen. Jede Theorie der Struktur eines Maßstabes muß also, explizite oder implizite, eine dimensionierte Konstante enthalten, die als eine Länge identifiziert wird, mittels welcher die charakteristischen Größen von Molekülen (interatomische Gleichgewichtsentfernungen) beschrieben werden können. Diese Bedingung muß von jeder Theorie der Struktur der Materie erfüllt werden, gleichgültig was für besondere Begriffe und mathematische Methoden gebraucht werden.

Weder die klassische noch die relativistische Physik war imstande, eine Theorie der Gleichgewichte, die in der Struktur von Molekülen enthalten sind, zu liefern, denn nicht nur waren ihre allgemeinen dynamischen Methoden zur Behandlung atomischer Gleichgewichte ungeeignet, sondern die damals verfügbaren, universellen Konstanten lieferten auch keine Länge, die zur Beschreibung von atomischen Gleichgewichtskonfigurationen

geeignet war. Keine der drei unabhängigen Längen*, die aus den Konstanten c, g, M, m, e erhalten werden können (etwa gM/c^2, e^2/Mc^2, e^2/mc^2), war zur Beschreibung von statischen, unmittelbar meßbaren Längen geeignet, denn diese drei Längen treten nur bei der relativistischen Behandlung von gravitationellen und elektrischen Bahnen auf, die bei stabilem Gleichgewicht keine Rolle spielen können. Die Annahme, daß es in einem festen Körper eine und nur eine Gleichgewichtskonfiguration benachbarter Teilchen gibt, ohne welche Lorentz die Längenkontraktion eines festen Körpers in einem bewegten Bezugssystem nicht hätte ableiten können**, war deshalb ganz willkürlich, d. h. ohne jeden elektronentheoretischen Grund.

Das bloße Vorhandensein fester Körper beweist, daß in einer strukturellen Physik wenigstens eine neue, dimensionierte Konstante notwendig ist, die zur Beschreibung der Größe von Molekülen angemessen ist. Eine Analyse des klassischen Begriffs Messung beweist also die Notwendigkeit der neuen, für Quantenphänomene charakteristischen Konstante, und es muß betont werden, daß das vervollständigte klassische Begriffssystem (diese bisher implizite Eigenschaft explizite enthaltend) dem Grenzfall der Quantenbegriffssysteme mit verschwindendem Wirkungsquantum nicht entspricht***, da in diesem Grenzfall keine festen Körper von endlicher Größe existieren und jede Messung unmöglich wäre.

Die erste Stufe einer Transformation vom klassischen zu einem neuen, einer Theorie der Struktur der Materie angemessenen System wird daher durch eine Umgruppierung der sechs universellen Konstanten gegeben, die diese grundlegende Konstante explizit macht, d. h. die wenigstens eine von h abhängige, universelle Länge liefert. Der Gebrauch gewisser, universeller Konstanten in ihrer jetzigen Form (h, e, m) verhindert die Erkenntnis bestimmter, in den Bedingungen der Messung implizite enthaltenen Tatsachen, deren explizite Formulierung zum weiteren Vordringen notwendig ist, wenn auch der Gebrauch dieser Konstanten praktisch wertvoll und im Übergang von der makroskopischen Feldphysik zur mikroskopischen Strukturtheorie notwendig war. Auf eine derartige Tatsache ist eben hingewiesen worden; eine andere wird in § 4 untersucht. Überdies geht das Argument dieser Arbeiten dahin, daß die physikalische Theorie „Struktur" nicht mehr einfach als Bewegung von Teilchen (oder

* Vgl. I., S. 813.

** H. A. Lorentz, Proc. Amsterdam **6**, 809, 1904.

*** Auf einen Aspekt dieses Fehlens der Korrespondenz hat Bohr hingewiesen. Naturwiss. **16**, 256, 1928.

Wellen) innerhalb eines Koordinatensystems betrachten darf, sondern sie als auf gewisse primäre, der raumzeitlichen Ordnung der Ereignisse unterliegende Strukturbeziehungen zurückführbar ansehen muß. In einer Strukturtheorie dieser Art ist die gemessene Größe immer eine Länge oder deren Änderung. Von diesem Standpunkt werden weder e noch e/m gemessen, sondern immer e^2/m oder e^2, nämlich das Gesetz der Veränderung einer Entfernung zwischen „Ladungen" (Ablenkungsversuche) oder der Ausgleich dieser Wirkung und der Gravitation (Millikanscher Versuch).

b) Maßstäbe sind nur dann empirisch direkt vergleichbar, wenn sie parallel, nebeneinander und in relativer Ruhe sind. Es gibt verschiedene Methoden, um die Verhältnisse der Gitterkonstanten zweier kristallenen Stäbe empirisch zu bestimmen, und es gibt keine (quantentheoretische) Grenze für die Genauigkeit dieser Bestimmung, da sich das Heisenbergsche Ungenauigkeitsprinzip nur auf die simultane Bestimmung zweier konjugierter Koordinaten bezieht. Deshalb können in einer einheitlichen Theorie die Verhältnisse der Gitterkonstanten als beliebig genau bekannt vorausgesetzt werden.

Es wurde bereits darauf hingewiesen*, daß es nutzlos ist, die Lorentztransformation auf die Zustandsgleichungen der Materie anzuwenden, und das gilt auch für die Gleichungen (und Größen) einer Theorie der Struktur der Materie, die ihre bedeutsamste Form für ein Bezugssystem annehmen, das sich mit der Materie bewegt. Wenn z. B. eine einheitliche Theorie vorhanden ist, wird es bei fundamentaler Betrachtung nicht notwendig sein, die Lorentztransformation für Längen auf die Gestalt eines kristallenen Körpers anzuwenden. Es wird dann die natürliche Auffassung sein, daß die (theoretisch berechenbaren) Gitterkonstanten eines gegebenen Kristalls unverändert bleiben, wenn sich der Kristall in bezug auf den Beobachter in Bewegung befindet. So wird ein Beobachter, der die Struktur (Anzahl der Atome, Kristallform usw.) eines festen Körpers kennt, ohne die Lorentztransformation für Längen fertig werden und nur die Ruhlängen, die er zu berechnen imstande ist, verwenden. Die strukturellen Gesetze brauchen nicht in bezug auf ein Intervall im vierdimensionalen Raume ausgedrückt zu werden, wenn im Prinzip Ruhlängen für jeden Beobachter zugänglich sind. Wenn man aber die Lorentztransformation für Längen in der fundamentalen Theorie aufgibt, muß das Kriterium für relative Ferngleichzeitigkeit — gegeben durch die Lichtgeschwindigkeit — ebenfalls aufgegeben werden, da die Transformation

* A. S. Eddington, Relativitätstheorie, S. 48.

daraus in Verbindung mit dem Relativitätsprinzip folgt. Daher wird in einer einheitlichen Theorie, in der die Ruhlängen fester Körper von bekannter Struktur als primär angenommen werden, eine Nachprüfung des Begriffs der Ferngleichzeitigkeit notwendig sein. In § 5 werden wir aus anderen Gründen zum selben Schluß gelangen.

§ 3. Uhren. In der Relativitätstheorie ist eine Uhr ein zyklisches System, das als isoliert betrachtet, d. h. dessen Umgebung als konstant angesehen werden kann. Die Perioden eines solchen Systems werden als gleiche Intervalle definiert, d. h. gleiche Änderung der Eigenzeit ds. Diese Definition umfaßt

1. rotierende Inertialbewegung,

2. Bewegung in freien oder gezwungenen zyklischen Bahnen (gravitationelle oder elektrische),

3. molekulare und elastische Vibrationen,

4. Lichtfortpflanzung hin und zurück zwischen festen Spiegeln; sie schließt aber die lineare Inertialbewegung aus, da diese nicht zyklisch ist.

Uhren des Typs 1 haben Perioden, deren Größe von willkürlichen Anfangsbedingungen abhängt. Eine einheitliche Theorie hinwieder wird die Verhältnisse der Perioden aller Uhren der anderen drei Typen als Funktion ihrer Größe und Struktur genau bestimmen. Insoweit, als physikalische Uhren diesen drei theoretischen Typen entsprechend vorhanden sind, werden sie hier theoretisch bestimmte Uhren genannt.

In einer einheitlichen Theorie kann die Periode einer theoretisch bestimmten Uhr allen Beobachtern in relativer Bewegung zur Uhr bekannt sein, weil die Periode eine bekannte Funktion ihrer Größe und Struktur ist. Eine Theorie der Struktur solcher Uhren eliminiert also die Notwendigkeit der Lorentztransformation für Zeiten, weil die Eigenzeiten solcher Uhren von Beobachtern in relativer Bewegung gekannt werden. So wird die Lorentztransformation für Maßstäbe und Uhren bei fundamentaler Betrachtung durch eine einheitliche Theorie verdrängt, da sie eine Theorie ihrer Struktur liefert.

Es ist hier wichtig, zu bemerken, daß

a) die Messung von Raum nicht ohne den Gebrauch fester Körper auf Messung von Zeit reduziert werden kann. Es ist z. B. nicht möglich, ein raumzeitliches Koordinatensystem durch Verwendung der Eigenschaften des Lichts aufzustellen, ohne eine Uhr aus einem oder mehreren festen Körpern bestehend zu benutzen* und

* Vgl. H. Reichenbach, ZS. f. Phys. **34**, 34, 1925 und Philosophie der Raum-Zeit-Lehre. S. 202.

b) es in einer umfassenden Theorie möglich sein wird, Zeitmessung als abhängig von Raummessung zu betrachten, da kein zyklischer oder anderer zeitmessender Vorgang bekannt ist, der nicht Bewegung in sich schließt.

Deshalb ist zu erwarten, daß eine universelle Länge oder etwas Gleichwertiges in einer einheitlichen Theorie ein primäres Element bleiben wird, während die Zeitgrößen nur durch die Längeneinheit definiert werden. Dieser vorläufige Schluß in bezug auf die Messung von Raum und Zeit bedeutet aber nicht, daß in der raumzeitlichen Anordnung der Ereignisse, welche der Möglichkeit der Messung zugrunde liegt, der Raum als primärer Begriff über der Zeit zu betrachten ist.

Bisher beschäftigten wir uns bloß mit der unmittelbaren Messung von Raum und von Zeit; nun müssen wir die Grenzen in Betracht ziehen, die der Zusammensetzung dieser Messungen zu einem universellen, raumzeitlichen Koordinatensystem gesetzt sind.

§ 4. Raumzeitliche Koordinaten. Der Gebrauch von vier ausgedehnten Koordinaten hat bis vor kurzem eine geeignete Basis zur Beschreibung der physikalischen Phänomene geliefert. Doch waren die großen Koordinatentheorien Newtons, Maxwells, Einsteins makroskopisch und deshalb selbst auf ihren eigenen Gebieten nicht endgültig, denn sie erörterten nicht, unter welchen Bedingungen vier Koordinaten Ereignissen zugeschrieben werden können. In der Relativitätstheorie ist die Möglichkeit, Koordinaten einem weiten Gebiet von Ereignissen zuzuschreiben, stark beschränkt, wie im folgenden angedeutet wird. Überdies ist jetzt durch die Untersuchung der Quantenphänomene bekannt, daß es selbst unter idealen Umständen eine endliche Grenze für die Genauigkeit gibt, mit der kanonisch-konjugierte Koordinaten einem Teilchen simultan zugeschrieben werden können. Die Quantenmechanik überwindet diese Beschränkung dadurch, daß sie die Feldgrößen als Wahrscheinlichkeiten, die selbst genauen Feldgesetzen gehorchen, deutet, doch scheinen ernste Schwierigkeiten die Weiterentwicklung dieser Theorie besonders in ihrer Beziehung zum Relativitätsprinzip und zur Gravitation zu hindern. Es ist deshalb wichtig, zu untersuchen, ob eine andere Methode der Beschreibung als Alternative zum Gebrauch von Koordinatensystemen entwickelt werden kann. Nach Erörterung der Schwierigkeiten, die der Gebrauch von vier Koordinaten mit sich bringt, werden wir die Möglichkeit einer Beschreibungsmethode betrachten, die dem in der Wahrnehmung Gegebenen genauer entspricht. Es wird behauptet, daß eine mögliche und natürliche Weiterentwicklung der physikalischen Theorie Einsteins Substitution

der absoluten durch die relative Gleichzeitigkeit weiterführen würde, indem sie den Begriff der relativen Gleichzeitigkeit entfernter Ereignisse eliminiert und den Gebrauch universeller Vierkoordinatensysteme in der fundamentalen Theorie unterläßt.

1. Für nichtstatische Gravitationsfelder des Zweikörperproblems, wo die Lichtgeschwindigkeit von dem Koordinatensystem, dem veränderlichen Felde und der Fortpflanzungsrichtung abhängt, bleibt es ungewiß, ob genaue Lösungen der Feldgleichungen existieren, und für diese Felder ist noch keine Methode vorhanden, mittels derer Ereignisse auf einem weiten Gebiet vier Koordinaten zugeschrieben werden oder Lösungen der Feldgleichungen (wenn vorhanden) mit Ereignissen identifiziert werden können. Im nichtstatischen Falle scheint es nur in beschränkten Gebieten möglich zu sein, ein physikalisches Koordinatensystem aufzustellen, das den Ereignissen eindeutig entspricht und durch die Werte seiner t-Koordinate zwischen den Ereignissen eine zeitliche Beziehung definiert, die transitiv und symmetrisch ist und daher die in dem Begriff „Gleichzeitigkeit" impliziten Eigenschaften besitzt. Die empirischen Schwierigkeiten in weiten Gebieten oder in intensiven Feldern entstehen hauptsächlich durch die Asymmetrie und Veränderlichkeit der Lichtfortpflanzung und die Nichtlinearität der Feldgleichungen, die zusammen den physikalischen Sinn mathematischer Lösungen untergraben. Vom Standpunkt der allgemeinen Relativitätstheorie ist es ein willkürlicher Zufall, daß wir dank der approximativen Linearität der schwachen Gravitationsfelder im Sonnensystem eine Proportionalität zwischen Masse und Gewicht feststellen können, die in starken Feldern entweder nicht vorhanden oder sinnlos ist. In starken, nichtstatischen Feldern existiert keine physikalisch sinnvolle Metrik und es bleiben bloß die topologischen Eigenschaften der Nachbarschaft, d. h. die $3+1$-dimensionale Ordnung*. Die hypothetische Endlichkeit des Raumes oder der Raumzeit ist an und für sich eine topologische Ganzheitseigenschaft; ihre Formulierung in einem metrischen Gesetz, wenn auch vorläufig zweckmäßig, bleibt unbefriedigend in einer Theorie, die nicht gleichzeitig eine Theorie der Struktur der Materie und der Möglichkeit, Materie für die Messung zu verwenden, liefert.

Die erwähnte Schwierigkeit, den Ereignissen vier Koordinaten zuzuschreiben, kann daraus erklärt werden, daß eine Vierkoordinatentheorie mehr enthält als je bekannt sein kann; die Diskrepanz wird wichtig, wenn

* Vgl. H. Reichenbach, Philosophie der Raum-Zeit-Lehre, § 42.

die Geschwindigkeiten relativ zu c nicht klein sind. So ist die Endlichkeit von c und seine Veränderlichkeit in einer geometrischen Gravitationstheorie die Ursache einer ersten Begrenzung der Gültigkeit der Vierkoordinatentheorie. Von einem anderen Standpunkt: Wenn man die Möglichkeit einer alternativen Beschreibungsmethode annimmt, so könnte das Auftreten der Konstante c als notwendige Folge des Versuchs betrachtet werden, ein Vierkoordinatensystem für Ereignisse aufzustellen, deren Anordnung in einer anderen Weise beschrieben werden sollte.

2. Heisenberg hat gezeigt, daß die Endlichkeit von h die Unmöglichkeit, genaue Werte kanonisch-konjugierter Koordinaten eines Teilchens gleichzeitig zu bestimmen, zur Folge hat. So ist die Endlichkeit von h die Ursache einer zweiten Begrenzung der Möglichkeit, Raum- und Zeitmessungen in einer genauen Vierkoordinatentheorie zusammenzufassen. Vom Standpunkt einer verbesserten Beschreibungsmethode kann das Auftreten der Konstante h als Folge des Versuchs angesehen werden, eine Vierkoordinatentheorie aufzustellen, obzwar die vorhandenen Tatsachen wesentlich unzulänglich sind. Man kann die bei den Koordinaten eines Teilchens auftretende Ungenauigkeit seinem dualistischen Wellenteilchenwesen zuschreiben, doch ist dies von dem neuen Standpunkt nicht fundamental, da die Welleneigenschaften selbst teilweise eine Folge des Gebrauchs der Vierkoordinatenbeschreibung sind.

So kann das Auftreten der beiden, c und h, dahin gedeutet werden, daß es notwendige Grenzen der Anwendbarkeit der Vierkoordinatenbeschreibung auf Beobachtungen setzt, die wesentlich ungenügend sind und entweder mit weniger Parametern oder mit vier weniger eng in Beziehungen zueinander stehenden Parametern beschrieben werden sollten. Sowie die Endlichkeit von c die Relativität der Gleichzeitigkeit bedingt, so könnte die Veränderlichkeit von c in der allgemeinen Theorie das Aufgeben der relativen Gleichzeitigkeit als primären Begriff bedeuten. Die Endlichkeit von h bestimmt die Größe der Maßstäbe und ermöglicht die Messung, gleichzeitig beschränkt sie jedoch den Gebrauch unmittelbarer Messungen des Raumes und der Zeit als Grundlage einer universellen, genauen Koordinatenbeschreibung. Vergleiche von Längen und von Zeiten können (quantentheoretisch-prinzipiell) beliebig genau gemacht werden; die Ungenauigkeit, die von h stammt, tritt in ihrer Zusammenfassung zu einem ausgedehnten Koordinatensystem auf*. Von dem neuen Standpunkt ist das Auftreten der Konstanten c und h eine direkte Folge davon, daß

* Vgl. J. v. Neumann, ZS. f. Phys. **57**, 32, 1929.

man ein Koordinatensystem Ereignissen aufgezwungen hat, deren Anordnung besser auf andere Art beschrieben würde. Die besonderen und ähnlichen Stellungen, die c und h in bezug auf Relativitäts- bzw. Quantentheorie einnehmen, worauf bereits Heisenberg und Bohr hinwiesen*, könnten auf diese mehr grundlegende Weise gedeutet werden.

3. Andere Probleme, die jetzt dringend geworden sind, scheinen mit dem gegenwärtigen physikalischen Begriffssystem so eng verknüpft, daß sie wahrscheinlich aus dem Gebrauch von vier Koordinaten und Feldgesetzen entstehen. Beispiele dafür sind: die Schwierigkeit, Feldgesetze, die dimensionierte Konstanten enthalten, als geometrische Axiome oder Identitäten zu deuten; die Asymmetrie zwischen Elektronen $(-e/m)$ und Protonen $(+e/M)$ und die verwandten Probleme.

Bohr hat die Reziprozität der Forderung der Kausalität und der Raum-Zeit-Darstellung von Ereignissen betont. Die Angemessenheit der kausalen, raumzeitlichen Beschreibung beruht nicht nur auf der Kleinheit von h in bezug auf Sinneswahrnehmungen (die es gestattet, die Unsicherheit der raumzeitlichen Lage zu vernachlässigen), sondern auch auf der Kleinheit der mechanischen Geschwindigkeiten gegen c (die es gestattet, einen physikalischen Koordinatenrahmen über weite Gebiete aufzustellen, was sonst unmöglich wäre). Daraus ergeben sich zwei Alternativen. Die eine wurde von der Quantenmechanik aufgegriffen, als sie eine raumzeitliche Beschreibung lieferte, in welcher die strenge Kausalität durch Wahrscheinlichkeiten ersetzt wurde. Es folgt die Notwendigkeit, die Gravitation auf dieselbe Grundlage als Teil einer umfassenden Theorie zu bringen. Die andere Alternative, die hier untersucht wird, ist fundamentaler und würde selbst nach Aufstellung einer die Gravitation umfassenden Wahrscheinlichkeitstheorie ihre Wichtigkeit behalten. Sie besteht in dem Gebrauch einer Beschreibungsmethode, die nicht auf der Darstellung von Ereignissen durch Punkte in einem $3+1$-metrischen Kontinuum beruht.

Bei der Einführung seines Ungenauigkeitsprinzips vertrat Heisenberg** die Ansicht, daß bloß die kinematischen und mechanischen Methoden modifiziert werden müssen und daß die raumzeitliche Geometrie nicht geändert zu werden braucht, denn durch Verwendung genügend großer Massen sei es möglich, Koordinaten bis zu jeder gewünschten Genauigkeit zu messen. Aber die Annahme unbegrenzt großer Massen auf unbegrenzt

---

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **43**, 179, 1927; N. Bohr, Naturwiss. **17**, 484, 1929.

** l. c., S. 172.

kleine Gebiete konzentriert, widerspricht der Erfahrung. Außerdem ist diese Trennung von Mechanik und Geometrie dem Wesen der Relativitätstheorie fremd, eine Tatsache, die die Vereinigung von Quantenmechanik und Gravitationstheorie verhindert. Auf jeden Fall kann die Möglichkeit, die raumzeitliche, metrische Geometrie in der Quantenmechanik intakt zu erhalten, nicht die Untersuchung der gründlicheren Lösung ausschließen, welche die gemeinsame Modifizierung von Geometrie und Kinematik zu liefern vermöchte.

§ 5. Kurskalkül. Im Jahre 1916 wies Einstein darauf hin, daß jede Beobachtung oder Messung letzten Endes auf der Bestimmung von raumzeitlichen Koinzidenzen beruht und daß die Einführung eines Koordinatensystems nur den Zweck hat, die Beschreibung der Gesamtheit solcher Koinzidenzen zu erleichtern. Durch die implizite Annahme, daß die Beschreibung die Form einer Vierkoordinaten-Feldtheorie annehmen müßte, wurde er zum Postulat allgemeiner Kovarianz geführt und zur Wahl der Tensoren als geeignetste Mittel zur Formulierung von Gesetzen, die bloß Aussagen über raumzeitliche Koinzidenzen sind. Beim Gebrauch des Begriffes Koinzidenz vernachlässigte Einstein absichtlich* die in der Gleichzeitigkeit und Lage zweier benachbarter, aber unterscheidbarer Ereignisse enthaltene Ungenauigkeit, da in jenem Stadium die explizit formulierte Erkenntnis der fundamentalen Bedeutung des Begriffs raumzeitliches Benachbartsein das Wesentliche war.

Im Hinblick auf die Schwierigkeiten, genaue Koordinaten Ereignissen zuzuschreiben, ist es jetzt wichtig, zu bemerken, daß es theoretisch möglich ist, Phänomene ohne Bezug auf ein Koordinatensystem mittels eines Kataloges von Koinzidenzen** zu beschreiben, vorausgesetzt, daß der Katalog die Anordnung der Ereignisse darstellt und nicht nur ein chaotisches Verzeichnis isolierter und daher sinnloser Koinzidenzen ist. Diese Tatsache hat zwei Seiten, von denen keine in der Begründung der Relativitätstheorie betont zu werden brauchte. Erstens kann es möglich sein, ohne Koordinatensystem auszukommen, da ausgedehnte Koordinaten nicht unmittelbar durch Wahrnehmung gegeben sind, und bloß dazu dienen, einen Katalog von Koinzidenzen zu liefern. Zweitens muß der Katalog wesentliche Eigenschaften der raumzeitlichen topologischen Anordnung

---

* A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 893, 1905; **49**, 774, 1916.

** Die Möglichkeit, ohne Koordinaten fertig zu werden, wurde bereits in Betracht gezogen: A. S. Eddington, Space, Time and Gravitation, S. 149; Relativitätstheorie, S. 336; B. Russell, Philosophie der Materie, Kap. VII und XXXVIII.

der Ereignisse wiedergeben, die in der Relativitätstheorie unerörtert geblieben sind, bezüglich derer aber gewisse Annahmen beim Gebrauch von Koordinaten implizite enthalten waren*. Die physikalischen Gesetze haben nicht isolierte Koinzidenzen zu registrieren; sie müssen vielmehr die Tatsachen darstellen, welche die Koinzidenzen sinnvoll machen, d. h. wenigstens etwas von der Persistenz vieler ähnlicher Teilchen, der zeitlichen oder kausalen Folge und dem dreidimensionalen Wesen des Raumes. Es wird hier behauptet, daß die implizite in dem Gebrauch von vier Koordinaten liegenden Annahmen in bezug auf die Anordnung von Ereignissen nicht gültig sind, genauer ausgedrückt, daß eine Vierkoordinatentheorie mehr Strukturbeziehungen als die in der Erfahrung gegebene Raum-Zeit-Ordnung enthält, sowie ein ungeordnetes Verzeichnis von Koinzidenzen weniger als sie enthält.

Weil die Reduktion physikalischer Phänomene auf isolierte Koinzidenzen den Verlust wesentlicher Eigenschaften der natürlichen Anordnung der Ereignisse mit sich bringt, ist es wichtig, das minimale oder primäre Element zu finden, auf welches Phänomene ohne Verlust von für die Physik notwendigen Zügen zurückgeführt werden können. Wir unterlassen hier die Behandlung des Problems der Strahlung und damit die Analyse des in der Wahrnehmung einer objektiven Koinzidenz Enthaltenen und stellen folgendes vorläufige Postulat zur Untersuchung auf:

Die raumzeitliche topologische Anordnung der Ereignisse ist auf kausal verkettete Paare von Koinzidenzen zurückführbar.

Dies Postulat bedeutet, daß vier Ereignisse, als kausal verkettete Paare von Koinzidenzen angeordnet, das Minimum sind, bei welchem eine Strukturbeziehung bestimmt werden kann, die (in Verbindung mit der dreidimensionalen Gestalt des Raumes) eine hinreichende Basis für die topologische Anordnung von Ereignissen liefert. Die zwei Ereignisse einer (früheren) Koinzidenz liegen auf zwei kausal kontinuierlichen Weltlinien, die zu den zwei Ereignissen der späteren Koinzidenz führen. (Kompliziertere Verkettungen können natürlich auch vorkommen.) Nur die Koinzidenzen werden beobachtet, die Verkettung ist zum Teil hypothetisch. Das verkettete Paar von Koinzidenzen hat in der Raumzeit die Gestalt eines geschlossenen Kreislaufes, der aus zwei Abzweigungen besteht, die von der früheren zur späteren Koinzidenz führen. Das Postulat behauptet,

* Eine Intervallbeziehung zwischen Ereignissen allein genügt noch nicht, die Anwendbarkeit von Koordinaten zu rechtfertigen. Vgl. A. S. Eddington, l. c. und B. Russell, l. c.

daß sich die Physik mit der Tatsache zu beschäftigen hat, ob ein gegebener Kreislauf geschlossen oder nicht geschlossen ist, d. h. ob in einem System, dessen Anfangsbedingungen in Form einer oder mehrerer Koinzidenzen bekannt sind, eine spezifische, spätere Koinzidenz auftreten oder nicht auftreten wird. Diese Behauptung ist korrekt, da jeder physikalische Versuch aus wenigstens zwei Konstatierungen raumzeitlicher Koinzidenz besteht, die miteinander durch die Tatsache verbunden sind, daß sie sich auf dasselbe System beziehen. Abgesehen von der Dreidimensionalität des Raumes kann alles, was wir über die Anordnung von Ereignissen wissen, als das Sich-schließen oder Nicht-schließen eines gegebenen Kreislaufes, beschrieben werden, da die Physik sich für isolierte Koinzidenzen nicht interessiert. In einer fundamentalen, physikalischen Theorie muß die Natur als ein Netz von Kreisläufen, offenen sowohl als geschlossenen, angesehen werden. Die Knotenpunkte des Netzes sind die Tatsachen, über welche die Physik Aussagen machen kann. Die Koordinatentheorie hat eine mächtige Methode zur Aufstellung eines Kataloges von Koinzidenzen geliefert, als sie versuchte, das Netz in ein metrisches $3 + 1$-Kontinuum einzubetten, aber dabei hat sie — wir behaupten unrichtigerweise — implizite angenommen, daß Ereignisse dieselben topologischen Eigenschaften wie die Punkte eines solchen Kontinuums haben.

Eine mathematische Methode, die bestimmen soll, ob ein Kreislauf endgültig geschlossen oder offen ist, ohne den Begriff entfernter (relativer) Gleichzeitigkeit, d. h. ohne vier universelle Koordinaten zu benutzen, wird ein Kurskalkül genannt. In bezug auf einen Kurskalkül werden die Ausdrücke „Konvergenz" und „Kurs" anstatt „Koinzidenz" und „Kreislauf" (oder „Weltlinie") gebraucht, um hervorzuheben, daß Ereignisse und die Kurse, die sie verketten, nicht als in ein metrisches $3 + 1$-Kontinuum gebettet angesehen werden. Wir fassen die Ausdrücke Koinzidenz und Kreislauf so auf, daß sie nur in eine metrische Kontinuumstheorie gehören und nur dort Sinn haben; die Ausdrücke Konvergenz und Kurs sind topologisch und haben Bezug auf die qualitative, raumzeitliche Ordnung, welche der Möglichkeit der Messung zugrunde liegt. Konvergenz wird nicht definiert, hat aber die Bedeutung, die aus dem Vorhandensein benachbarter Ereignisse stammt. Ein Kurskalkül ist eine Methode, um vorauszusagen, ob eine Konvergenz zweier Kurse, die aus einer oder mehreren bekannten früheren Konvergenzen stammen, zustande kommen wird. Es wird dienlich sein, später den Begriff Kurskalkül auch auf jede Methode zur Beschreibung stationärer Atomzustände auszudehnen, die keine Zeitkoordinate auf „Elektronenbahnen" oder „stehende Wellen"

oder andere Elemente, die bei Beschreibung eines Atomzustandes benutzt werden, anwendet.

Das Postulat nimmt jetzt folgende Form an:

Die raumzeitliche Anordnung der Ereignisse ist auf verkettete Paare von Konvergenzen (oder deren Abwesenheit), d. h. auf geschlossene oder offene Kurse zurückführbar.

Die vorhergehende Arbeit (I) zeigte eine notwendige Eigenschaft einer einheitlichen Theorie. Wir behaupten jetzt, daß eine einheitliche Theorie die zweite Eigenschaft haben muß, beobachtete, raumzeitliche Konvergenzen in Form eines Netzes geschlossener und offener Kurse angeordnet zu beschreiben. Gleichgültig, ob eine umfassende Wahrscheinlichkeitstheorie möglich ist oder nicht, wird hier der Standpunkt vertreten, daß die fundamentale Form einer einheitlichen Theorie auf dem Gebrauch eines Kurskalküls beruhen muß. Die Grundlagen der quantitativen Physik sind in einer physikalischen, d. h. atomistisch-kausalen Topologie zu finden*.

Die Hypothese, daß eine auf einem Kurskalkül aufgebaute einheitliche Theorie die richtige physikalische Beschreibungsmethode liefert, ermöglicht uns die Untersuchung, wie weit die Eigenschaften der Koordinatentheorien und ihrer dimensionierten Konstanten bloß notwendige Folgen der Anwendung eines Vierkoordinatensystems sind und wie weit sie eine tieferliegende Struktur der Anordnung der Ereignisse, die in einem Kurskalkül erhalten bleiben muß, darstellen. Diese Analyse wird in einer späteren Arbeit (III) ausgeführt werden. Für unseren Zweck ist es momentan gleichgültig, daß noch kein Kurskalkül vorhanden ist; die Erkenntnis, daß er im Prinzip möglich ist, befähigt die theoretische Forschung, ein neues Gebiet zu betreten.

Dazu ist es notwendig, einen kurzen Überblick über die notwendigen Eigenschaften eines Kurskalküls zu geben. Die wichtigsten dieser Eigenschaften sind:

a) Er muß die topologische Ordnung von Ereignissen, d. h. die Zusammenhangsstruktur der Mannigfaltigkeit der Ereignisse darstellen.

b) Neben der rein topologischen Ordnung muß er irgendwie die Tatsachen darstellen, die die Zeitaspekte der Ordnung auszeichnen (die Persistenz von Teilchen oder die kausale Kontinuität).

c) Er muß eine Grundlage für eine Theorie der Struktur der Materie und der Messung liefern, in der gewisse Längen- und Zeitverhältnisse

---

* Siehe f) unten.

unmittelbar gemessen werden können, obgleich diese Messungen nicht zu einem ausgedehnten System genauer, raumzeitlicher Koordinaten zusammengefaßt werden können. Ein Kurskalkül wird also die Messung von Raum und von Zeit behalten, aber Raum und Zeit (wo es relative Bewegung gibt) noch tiefer verschmelzen als die Relativitätstheorie, die für jeden Beobachter eine relative Trennung zuläßt, deren Möglichkeit in einem Kurskalkül geleugnet wird.

d) Mithin wird von den zwei physikalischen Tatsachen, die in der nichtkommutativen Multiplikation der Quantenvariablen resumiert sind, erstens die Unterscheidung von Phänomenen bestimmter Größe, und zweitens die Begrenzung der Genauigkeit, mit der konjugierte Koordinaten gleichzeitig gemessen werden können, ein Kurskalkül die erste beibehalten und die Gelegenheit für die zweite eliminieren.

e) Die obigen Bedingungen deuten an, daß ein Kurskalkül Eigenschaften haben wird, die zwischen denen der Analysis situs und der metrischen Geometrie liegen werden. Die metrische Geometrie ist zu reich an Beziehungen, während Analysis situs, obgleich sie offene und geschlossene Kurse zu unterscheiden vermag, die Bedingungen b) und c) nicht erfüllt.

f) Ein Kurskalkül wird eine mathematische Methode sein, die zwei Teile umfaßt. Der erste Teil wird qualitativ und beschreibend sein (wie Analysis situs oder die projektive Geometrie) und die topologischen und zeitlichen Strukturbeziehungen zwischen Ereignissen bestimmen. Der zweite Teil wird numerisch sein und eine Theorie der Messung liefern, d. h. eine Ableitung physikalischer Zahlen (mit Hilfe einer Annahme über die Gleichförmigkeit der Natur) von den Beziehungen, die im ersten Teile des Kalküls postuliert sind. Gleichungen zwischen physikalischen Größen bilden einen passenden Symbolismus, um komplizierte Aussagen über physikalische Topologie (Konvergenzen) auszudrücken, sind aber keineswegs primär.

Die Aufstellung einer qualitativen (genauer: topologischen, relationsstrukturellen) Grundlage für die theoretische Physik in einem Kurskalkül dieser Art könnte neue, quantitative Voraussagen ermöglichen.

g) Ruhlängen und Eigenperioden werden beibehalten, doch kann ein Kurskalkül in seinen fundamentalen Formulierungen keinen Begriff benutzen, der von einer ausgedehnten Zeitkoordinate abhängt, z. B. die Entfernung zwischen Teilchen in relativer Bewegung, gleichförmige Inertialbewegung, Geschwindigkeit, Impuls, Masse, Beschleunigung, Energie, Feldgrößen, Differentialgesetze, Lorentztransformation, raumzeitliche

metrische Geometrie oder Wellenbewegung. Der Kalkül muß zeigen, unter welchen Bedingungen und mit welcher Genauigkeit diese sekundären und manchmal ungenauen Begriffe gebraucht werden dürfen.

h) Die grundlegenden Prinzipien des Kurskalküls werden dort für die physikalische Theorie wichtig sein, wo es sich um hohe „Geschwindigkeiten" oder mikroskopische Wirkungen handelt, d. h. in den Theorien des Atombaues, der Elektronen, der Strahlung und der Struktur der Sternenwelt.

Die nächste Arbeit (III) wird einige Eigenschaften der Koordinatentheorien unter der Voraussetzung analysieren, daß ein Kurskalkül möglich ist.

Einige Bemerkungen zum Michelsonversuch.

Erwiderung auf einen gleichbetitelten Aufsatz des Herrn G. v. Gleich*.

Von **Alfred Model** in Heidelberg.

(Eingegangen am 22. Januar 1930.)

Herr v. Gleich begeht an entscheidender Stelle seiner Kritik der Lorentztransformation einen elementaren Fehler:

Es heißt auf S. 136 (§ 7) im Anschluß an eine Beschreibung des Michelsonversuchs und der Lorentztransformation: „Dieser (der Lichtstrahl nämlich) legt im Hinwege von G nach P mit der Geschwindigkeit $c - v$ nicht den Weg $GP = s$, sondern $GP_1 = s(1 + \beta)$ und im Rückwege mit der Geschwindigkeit $c + v$ den Weg $P_1 G_2 = s(1 - \beta)$ zurück, so daß er die Zeit

$$T_1' = 2 \cdot \frac{s}{c} \cdot \frac{1 + \beta^2}{1 - \beta^2} \simeq \frac{2s}{c}(1 + 2\beta^2) \text{ sec}$$

gebrauchen müßte", und nicht $T_1 = \dfrac{2s}{c(1 - \beta^2)}$ sec.

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

1. Mit der Aussage: Geschwindigkeit des Lichtstrahls $= c - v$, bzw. $c + v$, stellt sich Herr v. Gleich auf den Standpunkt des auf der Erde messenden Beobachters, während er sich mit der Aussage: dieser legt nicht den Weg $GP = s$, sondern den Weg GP_1 zurück, mit einem relativ zur betrachteten Translationsbewegung der Erde ruhenden Beobachter identifiziert, was selbstverständlich eine unerlaubte Inkonsequenz darstellt.

2. Die Behauptung $GP_1 = s(1 + \beta)$ und $GP_2 = s(1 - \beta)$ trifft nicht zu, vielmehr ist $GP_1 = \dfrac{s}{1 - \beta}$ und $GP_2 = \dfrac{s}{1 + \beta}$. Der Spiegel bewegt sich ja nicht nur während der ersten s m der Bewegung des Lichtstrahls! Ich empfehle Herrn v. Gleich, einmal das alte Rätsel von Achilles, der die Schildkröte angeblich nie erreicht, mit unserem Fall zu vergleichen!

Für die Größe des erwarteten physikalischen Effekts war es gleichgültig, ob man sagte: Geschwindigkeit des Strahles auf dem Hinwege $= c - v$, auf dem Rückwege $= c + v$, und Länge desselben $= s$ auf beiden Wegen — oder: Geschwindigkeit des Strahles $= c$ auf beiden Wegen und Länge des Weges einmal $= \dfrac{s}{1 - \beta}$, dann $= \dfrac{s}{1 + \beta}$.

Dasselbe gilt mutatis mutandis für v. Gleichs Behandlung des allgemeinen Falles.

---

* G. v. Gleich, ZS. f. Phys. **59**, 132, 1929.

Noch einige Bemerkungen zum Michelsonversuch.

Von **G. v. Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 15. Februar 1930.)

§ 1. Zunächst möchte ich Herrn Alfred Model* darauf hinweisen, daß ich nicht die „Lorentz-Transformation", sondern die einstige „Lorentz-Kontraktion" kritisiert** hatte, die Lorentz später zugunsten der etwas ganz anderes behauptenden Lorentz-Transformation, d. h. der Grundlage der Einsteinschen speziellen Relativitätstheorie aufgegeben hat. Dies ist eine ganz fundamentale Verwechslung zweier total verschiedener Dinge, die Herrn Model passiert ist.

§ 2. Dagegen räume ich bereitwillig ein: Herr Model hat vollkommen recht, wenn er mir den Vorwurf der Inkonsequenz macht, die mich zu einem geradezu unverantwortlichen Versehen verleitet hat. Lorentz behandelt*** nämlich in der Tat den Michelsonschen Interferenzversuch wie ein rein kinematisches Problem, also um mich der Ausdrucksweise des Herrn Model zu bedienen: wie Achilles und die Schildkröte. Das Interferometer ist die Schildkröte, und der Lichtstrahl (d. h. eigentlich das Lichtsignal — und in dieser Verwechslung liegt der Fehler von Lorentz) ist Achilles. Zwar habe ich nie behauptet, wie Herr Model dem Leser zu suggerieren versucht, dieser Achilles könne die Schildkröte „nie erreichen". Aber ein grobes Versehen ist mir fraglos unterlaufen.

§ 3. Lorentz legt**** seiner Interferometertheorie den ruhenden Äther zugrunde. Es sei nun $OXYZ$ ein mit diesem Äther fest verbundenes Achsenkreuz, positive X-Achse in Richtung G_0P_0†, d. h. in Richtung der Fortpflanzung des Lichtstrahles, positive Y-Achse in Richtung G_0Q_0, also senkrecht zu G_0P_0. $G_0 = O$ ist der Koordinatenanfang, d. h. der Punkt, an dem sich die Mitte der schrägen Glasplatte G zur Zeit $t = 0$ befindet. Die Translation des Interferometers geschieht (in seiner „Idealstellung")

---

* A. Model, ZS. f. Phys. **61**, 290, 1930.

** Ebenda **59**, 132, 1929.

*** Daß dies zu Unrecht geschieht, ist heute wohl kaum mehr zweifelhaft.

**** H. A. Lorentz, The Theory of Electrons 1909, S. 193. „... the fundamental idea of the experiment is, that, if the ether remains at rest ..."

† Vgl. Fig. 1 und 2 in ZS. f. Phys. **59**, 135, 1929.

gleichlaufend mit der des Lichtsignals, die Geschwindigkeiten relativ zum Koordinatensystem sind v bzw. c.

Dann sind zurzeit $t = 0$ die Koordinaten von G, von P und des Lichtsignals bzw. $x_1 = 0$, $x_2 = s$, $x_3 = 0$; zur Zeit t aber $x_1 = vt$, $x_2 = s + vt$, $x_3 = ct$. Wenn also zur Zeit t_1 das Lichtsignal den Spiegel P erreicht, ist $x_3 = x_2 = ct_1 = s + vt_1$. Daraus folgt fraglos

$$t_1 = \frac{s}{c - v}.$$

Folglich ist in die Formeln für die „Zeiten" s zu setzen, wie es Lorentz tat, und nicht, wie ich irrtümlich annahm, $s + \beta$. Ich ließ mich durch die Tatsache bestechen, daß die Strecke GP_1 tatsächlich $= s + vt_1$ $= s\left(1 + \frac{v}{s} t_1\right) = s\left(1 + \frac{v}{c - v}\right) \simeq s\,(1 + \beta)$ ist. Auch hier hat Herr Model recht, denn es ist streng

$$s\left(1 + \frac{v}{c - v}\right) = s\left(1 + \frac{\beta}{1 - \beta}\right) = \frac{s}{1 - \beta}.$$

Das Analoge gilt für den Rückweg.

Mein Versehen als das eines ausgesprochenen Gegners der Relativitätstheorie ist um so bedauerlicher, als ich den Betrag der Lichtgeschwindigkeit relativ zum ruhenden Äther und den Betrag der Lichtgeschwindigkeit relativ zum bewegten Interferometer nicht auseinanderhielt, mich also eines ausgesprochen relativistischen Irrtums schuldig machte.

§ 4. Um so erfreulicher für die Sache ist es, daß Herr Model mit seiner gegen mein Versehen gerichteten Kritik einen ausgezeichneten kritischen Beitrag gegen die Relativitätstheorie implizite dadurch liefert, daß er darauf hinweist:

Es ist „gleichgültig, ob man sagt: Geschwindigkeit des Strahles auf dem Hinwege $= c - v$, auf dem Rückwege $= c + v$ und Länge $= s$ desselben auf beiden Wegen — oder: Geschwindigkeit des Strahles $= c$ auf beiden Wegen und Länge des Weges einmal $= \frac{s}{1 - \beta}$, dann $= \frac{s}{1 + \beta}$ …".

Vollkommen einverstanden! Wohl niemand wird nun bestreiten, daß ein Weg $s/1 - \beta$ verschieden ist von einem Wege $s/1 + \beta$, daß also $1 - \beta$ verschieden ist von $1 + \beta$. Denn hier handelt es sich in der Tat um Strecken, die eindeutig von demselben Koordinatenanfang $O = G_0$ gemessen sind. Von verschiedenen „Maßstäben" kann gar keine Rede sein.

§ 5. Auf Grund der einwandfreien Darlegung von Herrn Model wird also der Relativist niemals mehr behaupten können, es sei $c \pm v = c$, wie* es das „Absolutpostulat" der Lichtbewegung in der Relativitätstheorie tut.

Denn wenn $c \pm v = c$ wäre, müßte ja auch $1 \pm \beta = 1$ sein**. Was ja übrigens aus der eben zitierten Paulischen Fassung*** der Grundlage der speziellen Relativitätstheorie durch Division mit c ohne weiteres hervorgehen würde. Oder in der Ausdrucksweise von Herrn Model: Wenn Achilles relativ zum Äther (oder relativ zu einem bestimmten Koordinatensystem) eine bestimmte Geschwindigkeit c besitzt, müßte er nach der speziellen Relativitätstheorie die Schildkröte stets zu derselben Zeit einholen, gleichgültig, ob sie eine Geschwindigkeit $+v$, $-v$ oder Null relativ zum Äther besitzt. Jeweils dieselbe gegenseitige Entfernung im Zeitanfang vorausgesetzt. Oder — Achilles müßte sich einbilden, seine „Uhr"**** ginge jedesmal anders, je nachdem die Schildkröte eine bestimmte Geschwindigkeit hat.

Damit glaube ich unseren Fall, dem Rate des Herrn Model folgend, genügend mit dem Sophisma des alten Zenon verglichen zu haben. Dagegen empfehle ich Herrn Model, sich einmal den Unterschied zwischen Lorentz-Kontraktion und Lorentz-Transformation etwas genauer anzusehen.

§ 6. Das Hauptbedenken des Verfahrens von H. A. Lorentz (und ebenso der speziellen Relativitätstheorie) liegt übrigens darin, daß der Michelsonsche Versuch unter völliger Beiseitelassung jeglicher Lichttheorie, d. h. jeder Theorie der Interferenz und der Spiegelung einfach als punktkinematische Aufgabe im leeren Raume behandelt wird (also wie Achilles und die Schildkröte), während er doch ein Interferenzversuch in einem Medium, nämlich der atmosphärischen Luft ist. Es ist schwer verständlich, wie ein so bedeutender Physiker wie H. A. Lorentz sich mit einem Male über die sehr verwickelte Frage der Reflexion an bewegten Spiegeln in so radikaler Weise hinwegsetzen konnte, so daß

---

* W. Pauli, Enc. Math. Wiss. **5**, 2, 561.

** Es müßte daher nicht nur das Additionstheorem der Geschwindigkeiten (in Wahrheit Additionstheorem der arc tg hyp) gelten, sondern auch ein entsprechendes Additionstheorem der Strecken, d. h. unsere ganze Arithmetik wäre falsch.

*** Vgl. unten § 10.

**** Auch mit der so oft erörterten Relativität der Gleichzeitigkeit ist hier nichts auszurichten. Vgl. unten § 8 ff.

er nur noch mit „Wegen" (paths) und „Zeiten" (times) rechnet und lediglich zum Schluß die „Zeitdifferenz" der beiden bekannten Strahlen in eine „retardation of phase" umrechnet. Dabei ist heute kein Zweifel mehr, daß bei der Reflexion an bewegten Spiegeln überdies eine Änderung der Frequenz des Lichtes eintritt. Es wäre sehr dankenswert, wenn Herr Model in Bälde diese so wichtige Frage klären wollte.

§ 7. Daß auch Herr Einstein die Beziehungen zwischen Lichtbewegung und Bewegung materieller Punkte rein punktkinematisch auffaßt, geht daraus hervor, daß er die ebenfalls auf punktkinematischer Auffassung beruhende Lorentztransformation seiner Theorie zugrunde gelegt hat. Diese ist bekanntlich dazu ersonnen*, um das Absolutpostulat $c \pm v = c$ mathematisch möglich erscheinen zu lassen.

§ 8. Auch Herrn Einsteins vermeintlicher Nachweis der sogenannten Relativität der Gleichzeitigkeit, nämlich das Beispiel vom Eisenbahnzug, vom Bahndamm und den zwei Blitzschlägen**, gehört hierher und ist sozusagen eine Abart des „alten Rätsels von Achilles und der Schildkröte". Es besteht in folgendem: Der Beobachter (die „Schildkröte") fährt im Eisenbahnzug mit der Geschwindigkeit v km/sec vom Punkt A auf gerader Strecke nach dem Punkt B. In dem Augenblick, in dem der Beobachter („Schildkröte") in seinem Zugabteil die genaue Mitte M der Strecke AB erreicht (wo wir zur Vereinfachung der Ausdrucksweise noch ein Bahnwärterhaus annehmen wollen), bemerkt der dortige Bahnwärter gleichzeitig zwei Blitzschläge („Achilles"), deren einer von A, der andere von B herkommt. Herr Einstein ist nun der Ansicht, der Beobachter („Schildkröte") im Zuge beobachte diese Blitzsignale nicht gleichzeitig. Mit anderen Worten, mit ihm treffe das aus der Richtung von A herkommende Signal („Achilles I") nicht gleichzeitig mit dem von B herkommenden Signal (Achilles II) zusammen. Denn der Beobachter (die Schildkröte — bei Einstein der Punkt M', den er vom Punkt M unterscheidet, obwohl beide im fraglichen Augenblick zusammenfallen) treffe zwar „im Augenblick der Blitzschläge vom Fahrdamm (also vom Bahnwärter) aus beurteilt mit dem Bahnwärterhaus (d. h. mit dem Punkt M) zusammen"; da er (der Beobachter bzw. die „Schildkröte") aber relativ zum Bahnwärterhaus eine Geschwindigkeit v besitzt, „müsse er das von B ausgehende Blitzsignal früher sehen" als das von A kommende.

---

* Vgl. Pauli, a. a. O.

** A. Einstein, Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie, 2. Aufl. 1917, S. 16.

Mit anderen Worten: die „Schildkröte" müßte mit „Achilles II" früher zusammentreffen als mit „Achilles I".

§ 9. Angeblich deshalb, weil zwar in dem besagten Augenblick der Beobachter sich beim Bahnwärterhaus M befindet, aber vermeintlich andere Sinneseindrücke habe als der im fraglichen Moment an demselben Punkte befindliche Bahnwärter. Denn „er eilt dem von B kommenden Lichtstrahl entgegen" (dies ist richtig), während er dem von A herkommenden Lichtstrahl vorauseilt". Letzteres ist unrichtig ausgedrückt*, denn dieses Lichtsignal überholt ja den Beobachter vom Bahnwärterhaus an, während der Beobachter, am Bahnwärterhaus ankommend (nicht nur mit dem Lichtsignal B („Achilles II"), sondern auch mit dem Lichtsignal A („Achilles I") ganz genau zusammentrifft. Letzteres nämlich eben deswegen, weil es laut der Voraussetzung des ganzen Gedankenexperiments so ist, obwohl das von A kommende Lichtsignal („Achilles I") relativ zum Beobachter („Schildkröte") die Geschwindigkeit $c - v$, das von B kommende („Achilles II") aber die relative Geschwindigkeit $c + v$ hat.

Erst nachdem der Beobachter („Schildkröte") das Bahnwärterhaus überschritten hat, wird er zwei Signale von A und von B, die der Bahnwärter gleichzeitig sieht, nicht mehr gleichzeitig sehen. D. h. erst jenseits des Bahnwärterhauses trifft die „Schildkröte" mit „Achilles II" früher zusammen als mit „Achilles I". Der Beobachter sieht (gleichviel, wie groß die Entfernung AB ist) z. B. $^1/_2$ Sekunde nach dem Passieren des Bahnwärterhauses das aus Richtung B kommende Signal um v/c Sekunden früher als das von A ausgegangene. Denn der Wegunterschied beider Signale ist am Orte des Beobachters in diesem Augenblick fraglos $= v$ km.

§ 10. Ist aber der Beobachter (die „Schildkröte") ein gläubiger Relativist, d. h. hält er das „Absolutpostulat des Lichtes" für richtig, dann muß „v zu c (positiv oder negativ) hinzugefügt immer wieder c" geben**.

Also: nicht nur die „absolute" (nämlich auf das Bahnwärterhaus bezogene) Geschwindigkeit der Signale A und B (des „Achilles I" und „II"), sondern auch ihre relative Geschwindigkeit, bezogen auf den fahrenden Beobachter (die mit v bewegte „Schildkröte") und die relativ zum Bahnwärter ($v = 0$), sind, vom relativistischen Standpunkt betrachtet, die-

* Wäre diese Behauptung Einsteins richtig, so würde sie besagen, daß Achilles I die Schildkröte nie erreicht.

** W. Pauli, a. a. O. S. 561.

selben, nämlich $= c$. Für den Augenblick, in dem der Beobachter gerade am Bahnwärterhaus vorbeifährt, sind also nach der Grundlehre der speziellen Relativitätstheorie die beiden Signale erst recht gleichzeitig, für den Beobachter wie für den Bahnwärter. Denn beide Signale haben nach beiden Theorien (Relativitätstheorie und galileianische Mechanik) die Hälfte der Entfernung mit derselben Geschwindigkeit (absolut für Galilei und relativ für Einstein) zurückgelegt. Es wäre also nicht einzusehen, weshalb die „Schildkröte" am Bahnwärterhaus mit „Achilles II" früher zusammentreffen sollte als mit „Achilles I".

Ludwigsburg, den 14. Februar 1930.

Über die Fluoreszenz von Praseodym- und Neodymglas.

Von **Peter Pringsheim** und **S. Schlivitch*** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1930.)

Die Diskontinuität der Fluoreszenzspektra von Praseodym-, Neodym- und Didymgläsern wird nicht nur durch Überlagerung diskontinuierlicher Absorptionsspektra vorgetäuscht, sondern rührt primär vom Emissionsprozeß her. Praseodymglas zeigt mehrere unabhängige Fluoreszenzbandengruppen mit ungleicher Erregungsverteilung und ganz verschiedener relativer Intensität in verschiedenen Glasproben. Die Fluoreszenz von Neodymgläsern ist viel schwächer, manche Didymgläser dagegen zeigen sehr kräftige Fluoreszenz, deren Spektrum praktisch mit dem des Neodymglases übereinstimmt. Die Intensität der Fluoreszenz des Praseodyms und Neodyms in Gläsern hängt sehr weitgehend von der genauen Zusammensetzung der Gläser ab.

Stücke von Didymglas werden wegen ihrer schönen hellroten Fluoreszenz nicht selten in Vorlesungen als Demonstrationsobjekte verwandt, das Emissionsspektrum des Didymglases ist jedoch anscheinend nur einmal vor längerer Zeit von Lommel** untersucht und beschrieben worden. Es besteht nach ihm aus vier Banden: 6500—6100, 5550—5000, 4850—4700, 4550—4300 Å, von denen jedoch nur die erste, am meisten nach Rot zu gelegene vom Didymgehalt des Glases herrühre, während der kurzwellige Teil des Spektrums als Fluoreszenz des Grundmaterials anzusehen sei: es handele sich dabei eigentlich um eine einheitliche kontinuierliche Bande, die nur infolge des scharf diskontinuierlichen Absorptionsspektrums von Didymglas durch teilweise Reabsorption des Fluoreszenzlichtes beim Durchgang durch einen Teil des Glases sekundär in Teilbanden zerfalle. Tatsächlich setzt gerade am kurzwelligen Ende der Bande 6500—6100 Å eine äußerst intensive, über das ganze Gelb sich erstreckende Absorptionsbande ein, auf die im Grün und Blau eine weitere Anzahl von Absorptionsbanden folgen, die ungefähr mit den dunklen Stellen des Fluoreszenzspektrums koinzidieren.

Durch die Freundlichkeit des Herrn Dr. D'Ans von der Auer-Gesellschaft sind uns kürzlich Proben von Gläsern, die mit reinem Praseodym bzw. reinem Neodym verfärbt waren***, zur Verfügung gestellt worden, und da wir an diesen Gläsern die Angaben von Lommel zwar teilweise bestätigen,

---

* Fellow der Rockefeller foundation.

** E. Lommel, Wied. Ann. **24**, 288, 1885.

*** Nach Angabe der Glashütte war die Zusammensetzung dieser im folgenden als Pr I bzw. Nd I bezeichneten Gläser: 74% Sand, 16% Pottasche, 5% Kalk, $2^1/_2$% Soda und $2^1/_2$% Praseodym- bzw. Neodymoxyd.

vielfach aber auch richtigstellen oder doch erweitern konnten, und da überdies jetzt auch noch die Möglichkeit eines Vergleiches mit Beobachtungen an mit Praseodym bzw. Neodym aktivierten Sulfid- und Oxydphosphoren* vorliegt, sei im folgenden über unsere Versuche kurz berichtet.

Zur Erregung der Fluoreszenz diente das durch einen Glaskondensor konvergent gemachte Licht eines Hg- oder eines Kohlenbogens, in dessen Strahlengang zur spektralen Reinigung verschiedene Filter eingeschaltet wurden; das Emissionsspektrum wurde in Richtung senkrecht zum Primärstrahl mit einem lichtstarken Glasspektrographen photographiert, wobei, um sowohl die roten als die blaugrünen Partien mit möglichst großer Intensität zu erhalten, jedesmal unter sonst gleichen Bedingungen je eine Aufnahme auf panchromatischer und Andresa-Platte von Agfa hergestellt wurde. In manchen Fällen begnügten wir uns mit einer subjektiven Beobachtung durch ein Taschenspektroskop mit Wellenlängenskale, insbesondere dann, wenn es sich nur um das Auftreten oder Fehlen einzelner Banden unter bestimmten Erregungsbedingungen handelte.

Das bei weitem kompliziertere Spektrum, im Charakter mit Lommels Didymglasspektrum übereinstimmend, wies das Praseodymglas auf, das in der Durchsicht die auch für die meisten Praseodymsalze charakteristische hellgrüne Färbung zeigte. Auf Einzelheiten des Absorptionsspektrums soll weiter unten zurückgekommen werden. Das gesamte Emissionsspektrum besteht aus drei Teilen, die insofern voneinander unabhängig sind, als je nach der Wellenlänge des erregenden Lichtes der eine oder andere Teil bevorzugt wird oder sogar allein hervortritt. Das zeigt sich schon bei visueller Beobachtung ohne spektrale Zerlegung des Fluoreszenzlichtes. Dieses erscheint bei Erregung mit weißem Licht gelblichgrün, bei Ultravioletterregung (durch Nickeloxydglas + Kupfersulfatlösung) blaugrün, bei Erregung mit gelbem Licht tief rotorange.

Die Spektrogramme lassen eine Reihe von Einzelbanden erkennen, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind; bei hinreichend langer Exposition fließen die durchweg unscharf begrenzten Banden ganz ineinander bis auf das Gebiet zwischen 4900 und 4350 Å, das immer, abgesehen von der schwachen Bande 4500 Å dunkel bleibt. Das vollständige Emissionsbandensystem gewinnt man durch Superposition der in Fig. 1 mit a, b und c bezeichneten Spektren, auf denen überdies stets die Hg-Bogenlinien stark hervortreten.

---

* R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **75**, 109, 1924.

Tabelle 1.
Emissionsbanden von Praseodymglas und Praseodym-Calciumsulfidphosphor.

Gruppe	Praseodymglas			Praseodym-Calciumsulfidphosphor		
	Ausdehnung der Bande λ in Å	Schwerpunkt	Beschaffenheit		Lage der Bande λ in Å	Beschaffenheit
α	6500	6500	schmal, stark	α	6400—6300	sehr stark
	6450—6150	6300	verwaschen, schwächer		6020	mittelstark
	6150—6040	6100	sehr kräftig		6030	mittel
β	5620—5500	5550	sehr kräftig	β	5750—5600	mittelschwach
	5430—5350	5390	sehr kräftig		5450—5400	schwach
	5170—5100	5140	mittelstark		5250—5120	sehr stark
					5100—5050	stark
β'	4850	4890	schmal, schwach		5010—4910	stark
	4820	4890	schmal, etw. stärk.		475	s. schwach
γ	4600—4560	4580	mittelschwach			
	4350—3900	bei 4350 mittelstark einsetzend, nach Ultraviolett stetig abfallend				

(durch kontinuierlichen Grund verbunden)

Bei Erregung mit durch Nickeloxydglas und $CuSO_4$-Lösung gefilterten Hg-Licht, das hauptsächlich die Liniengruppe bei 3655 Å und sehr wenig von der Linie 4047 Å enthält, kommt die Bandengruppe γ der Tabelle 1 relativ stark heraus, daneben recht kräftig die grünen Banden β.

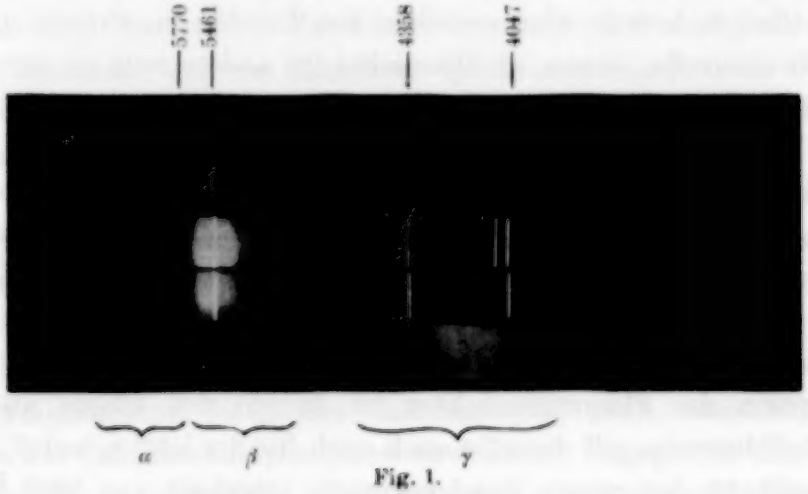


Fig. 1.

Bei Erregung mit der Gesamtstrahlung der Hg-Lampe dagegen, die nun also auch noch die sämtlichen Linien mit $\lambda > 4000$ Å enthält, sind die grünen Banden β im Verhältnis zu den Banden γ außerordentlich viel intensiver; die kurzwelligsten Banden β' (die also vielleicht nicht zu der Gruppe gehören) kommen neu hinzu; auf Fig. 1b sind die β-Banden durch geeignete Wahl der Expositionszeit ungefähr ebenso stark wie auf Fig. 1c, die blau-

violetten Banden γ dagegen fehlen fast ganz. Gleichzeitig treten nun aber auch noch die Orangebanden α in Erscheinung, wie das die unter gleichen Bedingungen mit rotempfindlicher Platte gewonnene Aufnahme Fig. 1a zeigt. Durch ein Filter, das für das Wellenlängenintervall von 4000 — 4900 Å durchlässig ist, ruft die Hg-Lampe ziemlich stark die grüne, merklich auch noch die orangerote Bandengruppe hervor. Bei Erregung endlich durch ein Gelbfilter, das nur die gelben und die grünen Hg-Linien hindurchläßt, erscheinen ausschließlich die Banden der Gruppe α; werden auch noch die gelben Linien aus dem Primärlicht ausgefiltert, so verschwindet die vorher rein rote Fluoreszenz praktisch ganz, d. h. die sehr helle grüne Hg-Linie vermag keine Fluoreszenz im Praseodymglas auszulösen. Durchaus analoge Resultate ergab — bei subjektiver Beobachtung — eine Wiederholung der Versuche bei Erregung mit dem kontinuierlichen Spektrum eines Kohlebogens unter Zwischenschaltung geeigneter „Monochromatfilter". Somit folgt, daß für die Erregbarkeit der einzelnen in Tabelle 1 aufgeführten Bandengruppen die Stokessche Regel gilt, daß aber darüber hinaus ausgesprochen verschiedene, wenn auch bis zu einem gewissen Grade sich überschneidende Erregungsverteilungen für jede der Gruppen existieren, was besonders deutlich aus dem völligen Fehlen der orangeroten Banden und dem gleichzeitigen Auftreten der grünen und blauvioletten Banden bei Erregung mit Licht von Wellenlängen < 4000 Å ersichtlich ist.

Im übrigen besteht aber zwischen den Banden im Orange und Grün (α und β) einerseits, denen im Blauviolett (γ) andererseits ein prinzipieller Unterschied in bezgu auf die Herkunft ihrer Struktur. Vergleicht man nämlich die letzteren (Fig. 1c) mit dem Absorptionsspektrum im gleichen Spektralgebiet (Fig. 1d), so zeigt sich, daß die Minima in diesem (d. h. Stellen größter Durchlässigkeit) genau mit den Maximis des Emissionsspektrums koinzidieren und umgekehrt, man gewinnt also den Eindruck, daß es sich hier (wie auch schon Lommel annahm) um eine primäre kontinuierliche Emissionsbande handelt, von der nur einzelne Teile durch Reabsorption des Fluoreszenzlichtes im Innern des Glases ausgefiltert sind; möglicherweise gilt dasselbe auch noch für die letzten mit β' bezeichneten Ausläufer der grünen Bandengruppe. Oberhalb von 5000 Å ist das Praseodymglas im Gegensatz zu dem von Lommel untersuchten Didymglas fast ganz durchsichtig, es weist nur zwischen 5600 und 6100 Å ein relativ schwaches Absorptionsgebiet mit wenig ausgeprägten Maximis bei 5680 und 5980 Å auf, die selbst bei der großen für die Absorptionsaufnahmen von uns verwandten Schichtdicke (10 cm) auf den Photogrammen nur eben erkennbar sind. Daraus erklärt sich das vollkommene Fehlen der Fluoreszenz

bei Einstrahlung der grünen Hg-Linie 5461, während die gelben Hg-Linien gerade in jenes Absorptionsgebiet, wenn auch nicht auf eines der Maxima fallen. Da im Grün die Absorption, wenn überhaupt vorhanden, sicher außerordentlich schwach ist, gelang es nicht, zu prüfen, ob unter Wahrung der Stokesschen Regel die langwelligeren der grünen Banden einzeln hervorgerufen werden, ohne daß gleichzeitig die anderen mitauftreten, vielmehr wird die ganze Gruppe β nur zusammen durch Absorption von Licht des blaugrünen bis ultravioletten Spektralbereiches erregt; dabei sei noch erwähnt, daß die Hg-Linie 4358 Å, obwohl sie gerade in eine sehr starke Absorptionsbande des Glases fällt (Fig. 1c und 1d), im Vergleich etwa mit der Linie 4047 keineswegs eine besonders günstige Fluoreszenzausbeute ergibt — auch nicht in Form von Oberflächenfluoreszenz.

Aus dem Obigen ergibt sich, daß die reiche Struktur des Fluoreszenzspektrums unserer Praseodymglasprobe im Orange und Grün primär vom Emissionsprozeß herrührt und nicht erst sekundär durch Reabsorption vorgetäuscht wird. Daß die beiden Gruppen dem Praseodym selbst angehören und daß es sich wirklich um zwei selbständige Gruppen handelt, zeigt sofort ein Vergleich mit dem Spektrum der von Tomaschek untersuchten Praseodymphosphore, sowie einer anderen uns zur Verfügung gestellten Praseodymglasprobe. Ob dagegen die anscheinend kontinuierlichen Banden im Blauviolett — Lommels Annahme entsprechend — einem anderen Bestandteil des Glases zuzuschreiben sind, möchten wir nicht entscheiden; das aus derselben Quelle stammende von uns untersuchte Neodymglas zeigt unter gleichen Erregungsbedingungen anscheinend nicht dieselbe blauviolette Fluoreszenz. Die rechte Hälfte der Tabelle 1 enthält die Angaben Tomascheks über die Phosphoreszenz eines mit Praseodym aktivierten Calciumsulfidphosphors bei Zimmertemperatur; die Ähnlichkeit des Spektrums mit dem des Glases ist unverkennbar. Daß die Übereinstimmung nicht vollkommen ist, kann nicht wundernehmen, wenn man bedenkt, daß die Phosphoreszenzspektra anderer Praseodymphosphore (etwa des Calciumoxyds) noch wesentlich stärker von dem des Calciumsulfidphosphors abweichen. Dagegen ist die Trennung in die beiden unabhängigen Bandengruppen α und β auch schon an den Phosphoren von Tomaschek durchgeführt worden; er findet sie unabhängig bezüglich ihrer Erregungsverteilung, ihrer Abklingungsgeschwindigkeit, der relativen Intensität der beiden Gruppen in verschieden präparierten Phosphoren und selbst an verschiedenen Stellen eines Präparats: so herrscht im Calciumoxydphosphor bei weitem die rote, im Strontiumsulfid die grüne Gruppe vor. Das gleiche Phänomen haben wir auch am praseodymhaltigen

Glas konstatieren können. Eine zweite Probe (Pr II) solchen Glases nämlich, die uns zur Verfügung gestellt wurde und aus einer anderen Schmelze stammte*, zeigt bei Erregung mit weißem Licht ausschließlich die orangeroten Banden sehr kräftig, die grünen Banden fehlen vollständig bis auf die im Blaugrün gelegenen Ausläufer, die in Tabelle 1 mit β' bezeichnet sind und hier sogar stärker hervortreten als bei dem anderen Glas; das stimmt genau mit der Angabe von Tomaschek überein, der an den wesentlich rot nachleuchtenden Oxydphosphoren immer intensiv eine Bande bei 4880 Å erhielt, die er darum auch mit α' bezeichnet, also wohl zur Gruppe α rechnet. Daß β' aber nicht wirklich zu α gehört, erhellt daraus, daß bei Erregung mit gelbem Licht nur die Gruppe α und nicht β' in der Fluoreszenz des Glases Pr II erscheint; im übrigen ist die Erregungsverteilung für die Fluoreszenz von Pr II genau dieselbe wie bei Pr I, nur daß solche Lichtarten (z. B. $\lambda < 4000$ Å), die dort die grünen Banden β auslösten, hier überhaupt keine sichtbare Fluoreszenzemission verursachten. Die Absorptionsspektra der beiden Gläser sind nahezu identisch. Schließlich sei noch die prinzipielle Verschiedenheit in der Erregungsverteilung für die Fluoreszenz der Gläser und die Phosphoreszenz der Tomaschekschen Phosphore hervorgehoben: während jene zum Teil im langwelligen Ultraviolett, zum Teil im Sichtbaren bis ins Gelb hinein liegt, verläuft diese sowohl für die α- wie für die β-Gruppe praktisch ganz im Ultraviolett, vielfach liegt die Hauptwirkung bei Wellenlängen < 3000 Å.

Die Fluoreszenz des in der Durchsicht tief violetten Neodymglases ist viel schwächer als die des Praseodymglases, sie besteht hauptsächlich aus einer vom Rot bis ins Grüngelb reichenden Bandengruppe, die in ihrem langwelligen Teil mit der Gruppe α des Praseodymglases eine auffallende Ähnlichkeit besitzt, nun aber wohl sicher (im Lommelschen Sinne) durch Reabsorption im Glase wesentlich modifiziert ist. Denn von den in Tabelle 2, Spalte I aufgeführten Banden fallen nur die beiden ersten in ein Gebiet guter Durchlässigkeit, so daß sie auch wieder als primäre selektive Emissionsbanden gelten können, von 6350 bis 5640 Å dagegen erscheint das Emissionsspektrum als eine exakte Umkehr des Absorptionsspektrums (vgl. Fig. 2a und 2c), so daß, wenn nicht alle in das Gebiet fallenden Maxima in Wahrheit einer kontinuierlichen Bande angehören, doch zum mindesten ihre Breite durch Reabsorption stark herabgesetzt sein mag: so scheint es beim Betrachten der Fig. 2 kaum zweifelhaft, daß die beiden Banden 6350 und 6150 Å nur durch Selbstumkehr aus einer einzigen Bande entstanden sind;

* Die genaue Zusammensetzung dieses Glases konnte nicht festgestellt werden.

Tabelle 2. Fluoreszenzbanden des Neodymglases.

I		II	
Lage der Bandenmaxima λ in Å	Beschaffenheit der Bande	Lage der Bandenmaxima λ in Å	Beschaffenheit der Bande
6650*	schmal, sehr schwach	5400	schwach, schmal
6550*	schmal, ziemlich stark	5200	„ „
6350*	schmal, mittelstark	5065	sehr schwach, schmal
6100*	schmal, mittelstark	4875	sehr schwach
6050*	verwaschen, schwach	4790	„
5640	sehr schmal, mittelstark	4640	„
5550	verwaschen, ziemlich schwach	4550	„
		4455	sehr schwach, verw.
		4290**	schwach
		4260**	„

desgleichen ist die letzte relativ kräftige Bande bei 5640 Å nach Rot zu fraglos durch die sehr intensive Absorptionsbande 6100 bis 5650 Å begrenzt, auf ihrer kurzwelligen Seite dagegen, wo sie gleichfalls ziemlich scharf abschneidet, ist die Absorption des Glases sehr klein — hier handelt es sich also wieder um eine primäre Eigentümlichkeit der Emissionsbande.

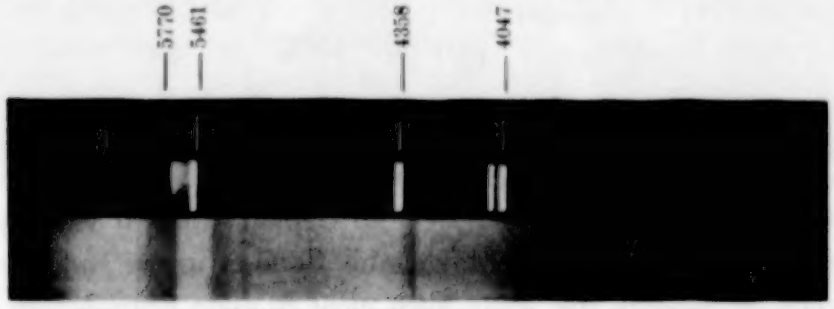


Fig. 2.

Die Banden von 5500 nach dem Violett zu sind sehr viel schwächer als die im Orange und Grün, wie auf Fig. 2 b vielleicht eben noch zu erkennen sein dürfte***; es handelt sich aber dabei sicher nicht um eine kontinuierliche Emissionsbande des Glases, die durch vom Neodym herrührende Absorptionsstreifen unterbrochen ist, da das Neodym in diesem Spektralbereich nur wenige relativ schwache Absorptionsbanden aufweist; nur zwischen 4350 und 4325 liegt ein solches ziemlich scharfes Absorptions-

* Von 6650 bis 6050 schwacher kontinuierlicher Untergrund.

** Von 4325 bis 3900 kontinuierlicher Untergrund.

*** Da dieser sehr lichtschwache Teil des Nd-Fluoreszenzspektrums auf der Reproduktion kaum noch deutlich zu verfolgen ist, mag zum Vergleich Fig. 3 b herangezogen werden, da das dort wiedergegebene Spektrum eines Didymglases mit dem des Neodymglases, was die Lage der Banden angeht, nahezu übereinstimmt.

maximum, das also eventuell die langwellige Begrenzung der bei 4325 einsetzenden kontinuierlichen Bande verursachen mag.

Eine Art selektiver Erregbarkeit dieser Banden, etwa das Hervortreten einzelner Teilbanden bei Einstrahlung nur ultravioletten Lichtes, konnte am Neodymglas nicht erhalten werden — allerdings blieb bei monochromatischer Erregung die an sich wenig intensive Fluoreszenz äußerst schwach; Einstrahlung der gelben Hg-Linie allein, deren Wellenlänge gerade mit dem Schwerpunkt der kräftigsten Absorptionsbande zusammenfällt, ergab keine Andeutung von Fluoreszenz, auch nicht von Oberflächenfluoreszenz; andererseits schwächte Einschaltung eines Blaufilters bei Erregung mit dem Licht des Kohlebogens die Fluoreszenz relativ wenig, obwohl, wie gesagt, im blauvioletten Gebiet nurmehr eine etwas stärkere schmale Absorptionsbande des Glases liegt. Es ergibt sich demnach, daß wie beim Praseodymglas, so auch beim Neodymglas die selektiven Absorptionsbanden für die Erregung keine wesentliche Bedeutung besitzen.

Auch die Phosphoreszenz des Neodyms in Oxyd- und Sulfidphosphoren scheint wesentlich lichtschwächer zu sein als die des Praseodyms in entsprechenden Präparaten; Resultate über durch Lichteinstrahlung erregte Emission teilt Tomaschek überhaupt nicht mit, bei Kathodenstrahlanregung erhielt er ein grünliches Leuchten, das bei spektraler Zerlegung außer Linien im Ultraviolett und einer „schwachen Erhellung im Rot" nur eine Bande 5700 — 4800 Å aufwies. Dagegen haben frühere Forscher* an neodymhaltigem CaO bzw. Al_2O_3 im Gebiet zwischen 5500 und 4000 eine größere Anzahl diskreter Linien und Banden in der Kathodenstrahlfluoreszenz beobachtet, die, wenn auch nicht in allen Einzelheiten, so doch in der Hauptsache mit der in der zweiten Spalte von Tabelle 2 wiedergegebenen Folge von Banden übereinstimmen; ein Analogon zu den im Glas weitaus am stärksten hervortretenden Banden im Orange und Gelbgrün findet sich aber auch dort nicht.

Eine zweite Neodymglasprobe Nd II zeigte bei noch etwas geringerer Leuchtfähigkeit die gleichen Eigenschaften wie Nd I.

Schließlich untersuchten wir auch noch einige Didymgläser; die Absorptionsspektra solcher in den Sendlinger Glaswerken hergestellten Gläser sind von F. Weidert** ausführlich untersucht worden. Er findet, daß sie sich in der Hauptsache aus einer Superposition der von Neodym und Praseodym herrührenden Banden ergeben, wobei aber die ersteren an

* G. Urbain, Ann. de chim. (8) **18**, 222, 1909; A. de Rhoden, ebenda (9) **3**, 738, 1915.

** F. Weidert, ZS. f. wiss. Phot. **21**, 254, 1922.

Intensität bei weitem überwiegen, während die in dem als Zusatz zur Schmelze verwandten Didym auch noch enthaltenen seltenen Erden Sm, Ce und La im Sichtbaren keinen wesentlichen Beitrag zur Absorption liefern. Im einzelnen ist die Lage und Form der Banden merklich von der genauen Zusammensetzung des Glases abhängig. Uns standen zwei Glasplatten zur Verfügung, von denen die eine als reines Didymglas, die andere als Didym + Cer bezeichnet war; beide waren in ihren Absorptionsspektren nur durch geringe Details unterschieden. Das erste zeigte jedoch bei Erregung mit weißem Licht keinerlei erkennbare Fluoreszenz, während das andere unter den nämlichen Bedingungen prächtig hellrot leuchtet, und zwar ist das Emissionsspektrum (Fig. 3a und b), abgesehen von der sehr viel größeren Intensität, in seinem langwelligeren Teil vollkommen identisch mit dem in Tabelle 2 beschriebenen Spektrum des Neodymglases, während geringe Abweichungen im kurzwelligen Teil vielleicht durch überlagerte

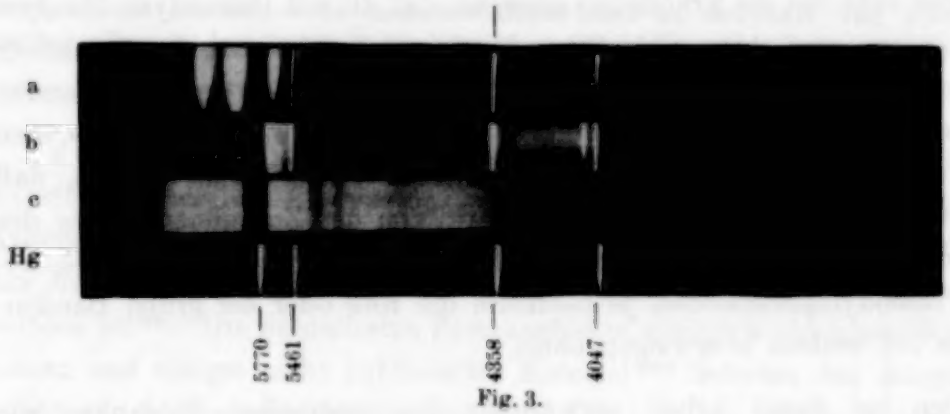


Fig. 3.

Absorptionsbanden, die vom Praseodymgehalt des Glases herrühren, vorgetäuscht sein mögen; im übrigen sind auch diese Banden im Blaugrün und Blauviolett viel stärker als bei den Neodymgläsern; in ihrem kurzwelligsten Teil zeigt die violette Bande sichere Andeutungen von Struktur; von irgendwelchen für das Praseodym charakteristischen Emissionsbanden, die bei den reinen Praseodymgläsern so kräftig hervortreten, ist nichts zu erkennen.

Ob das Herauskommen der Fluoreszenzfähigkeit bei dem zuletzt beschriebenen Glas, deren Fehlen bei dem reinen Didymglas der gleichzeitigen Anwesenheit von Cer, ob es der ungleichen Konzentration des Didyms oder einer anderen Zusammensetzung des Grundmaterials zuzuschreiben ist, können wir nicht entscheiden. Bedenkt man aber, daß auch in dem mit Cer versetzten Didymglas die Neodymbanden viel stärker leuchten als im reinen Neodymglas, daß ferner im Praseodymglas II die

grüne Bandengruppe ganz fehlt, die im Praseodymglas I nicht weniger kräftig auftrat als die rote, so sieht man, daß bei diesen Gläsern, ganz ebenso wie bei den Lenardschen Phosphoren, kleine Unterschiede in der Zusammensetzung die Leuchtfähigkeit weitgehend beeinflussen können. Eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse scheint weder sehr aussichtsreich, noch sehr zweckmäßig. Schon bei den relativ einfachen Sulfidphosphoren lassen sich durch geringe Unterschiede in der Präparationsweise die verschiedensten Eigenschaften erzielen, für deren Erklärung nur sehr spezielle Hypothesen herangezogen werden können; bei den noch weit vielseitigeren Variationen, die in der Zusammensetzung und Aufbereitung von Gläsern möglich sind* (die von Weidert aufgeführten und untersuchten Varietäten lassen sich natürlich ins unendliche vermehren), können dort die Verhältnisse nur noch komplizierter liegen — um zu einem Verständnis der Elementarvorgänge vorzudringen, scheint dieser Weg kaum gangbar. So möge zunächst die Erkenntnis genügen, daß die mit Praseodym, Neodym oder Didym verfärbten Gläser zur Emission charakteristischer selektiver Bandenfluoreszenz angeregt werden können, daß die Struktur dieser Banden im wesentlichen nicht nur durch Überlagerung von Absorptionsbanden über ein kontinuierliches Emissionsspektrum vorgetäuscht werden, daß die Intensität der Fluoreszenz sehr stark von der Zusammensetzung der Gläser abhängt, wobei insbesondere beim Praseodymglas, genau wie bei den Praseodymphosphoren, je nachdem die rote oder die grüne Bandengruppe bei weitem überwiegen kann.

Den bei dieser Arbeit verwandten Spektrographen verdanken wir der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1930.

* Die Angabe in der Anmerkung *** S. 297 über die Zusammensetzung der Gläser ist im Sinne der Lumineszenzanalyse noch viel zu ungenau; in den 74% „Sand" etwa können sehr wohl noch geringe Verunreinigungen vorhanden sein, die für die Lumineszenzeigenschaften des Glases von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Über das Funkenspektrum des Argons. III.

Von **T. L. de Bruin** in Amsterdam.

Eingegangen am 12. Februar 1930.

Fortsetzung der Analyse des Argonfunkenspektrums. Das in einer früheren Arbeit mitgeteilte Niveauschema mit der Grenze ^3P ist durch weitere Terme ergänzt. Die theoretisch möglichen Dublettermsysteme mit den Grenzen ^1D und ^1S des Ions sind gefunden worden. Die von Compton, Boyce und Russell gegebene Interpretation der Linien im äußersten Ultraviolett ist erweitert und korrigiert worden. Den in der Arbeit II klassifizierten 180 Linien sind in der vorliegenden Veröffentlichung 360 Linien zugefügt.

1. Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der in der früheren Arbeit* mitgeteilten Analyse des Funkenspektrums des einfach ionisierten Argons, Ar II. Eine weitere Analyse des Spektrums war möglich durch das Material über den Zeemaneffekt, der im hiesigen Institut untersucht worden ist**. Die publizierten Zeemaneffekte einiger nicht klassifizierter Linien und einiges nicht publiziertes Material*** lieferten den Ausgangspunkt zur Auffindung einer großen Zahl neuer Terme, welche sich zwanglos in das theoretische Schema einordnen lassen.

2. Wellenlängenmaterial. In der Arbeit II sind zum großen Teil die Kayserschen Messungen benutzt worden zusammen mit eigenen Messungen schwächerer, von früheren Autoren nicht beobachteter Linien. Da sich zeigte, daß man unter den vom Verfasser benutzten Versuchsbedingungen bedeutend mehr Linien erhalten kann, wurde ein Neuausmessung des ganzen Spektrums vorgenommen und zum großen Teil schon vollendet. Diese Arbeit ist überholt worden durch die neuerdings publizierte Arbeit von Rosenthal****. Unsere Messungen geben eine gute

---

* T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **48**, 62, 1928; **51**, 108, 1928.

** C. J. Bakker, T. L. de Bruin und P. Zeeman, ebenda **51**, 114, 1928; **52**, 299, 1928.

*** Worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

**** A. H. Rosenthal, Ann. d. Phys. (5) **4**, 49, 1930.

Übereinstimmung mit den Rosenthalschen Resultaten, aber unsere Aufnahmen zeigen eine größere Zahl Linien der höheren Ionisationsstufen (Ar III und IV), da wir mit stärkerer Anregung gearbeitet haben. Da Rosenthal mit großer Dispersion gearbeitet hat (unsere Dispersion war 8,8 Å/mm in erster Ordnung), sind seine Messungen vorzuziehen und in dieser Arbeit benutzt. Für die Deutung des Spektrums im äußersten Ultraviolett dienten die wertvollen Messungen von Compton, Boyce und Russell*.

3. Analyse. Die Analyse ist noch nicht ganz abgeschlossen. Da aber dies Spektrum ein interessantes Material für die Theorie der Seriengrenzen liefert, wollen wir die gefundenen Resultate mitteilen.

Das theoretische Termschema sieht bekanntlich wie folgt aus:

Tabelle 1. Argon II.

Elektronenkonfiguration										Symbol	Basisterm ^3P		Basisterm ^1D	Basisterm ^1S
$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$	$4d$	$5s$ $5p$		Terme		Terme	Terme
											Quartett	Dublett	Dublett	Dublett
2	2	6	2	5						s^2p^5		P		
2	2	6	2	4	1					$s^2p^4.3d$	FDP	FDP	$GFDPS$	D
2	2	6	2	4		1				$s^2p^4.4s$	P	P	D	S
2	2	6	2	4			1			$s^2p^4.4p$	DPS	DPS	FDP	P
2	2	6	2	4				1		$s^2p^4.4d$	FDP	FDP	$GFDPS$	D
2	2	6	2	4					1	$s^2p^4.5s$	P	P	D	S
2	2	6	2	4					1	$s^2p^4.5p$	DPS	DPS	FDP	P

Man erwartet also:

a) (^3P) $3p$, $3d$, $4s$, $4p$, $4d$, $5s$, $5p$ . . . 72 Terme

b) (^1D) $3d$, $4s$, $4p$, $4d$, $5s$, $5p$ . . . 34 „

c) (^1S) $3d$, $4s$, $4p$, $4d$, $5s$, $5p$ . . . 10 „

In der Arbeit II sind aus der Gruppe a 46 Terme mitgeteilt worden mit $4d\,^2D$ als zweifelhaft. Die weitere Analyse ergab diesen Term als nicht korrekt. Die richtigen Werte sind nun angegeben. Verschiedene $3d$- und einige $5p$-Terme sind weiter hinzugefügt. Alle gefundenen Terme mit der Grenze ^3P sind in Tabelle 2 aufgeführt.

* K. T. Compton, J. C. Boyce und H. N. Russell, Phys. Rev. **32**, 179, 1928.

Tabelle 2. Termtabelle Ar II (Grenze ^3P).

Nr.	Term	Termwerte	Termdifferenz	Theorie	Bem.	Nr.	Term	Termwerte	Termdifferenz	Theorie	Bem.
1	$^2P_2$	224721	1431	3p		36	$^2P_2$	64515,02	− 532,96	4p	
2	$^2P_1$	223290				37	$^2P_1$	65047,98			
3	$^4D_4$	92427,28				38	$^4D_4$	41079,08			
4	$^4D_3$	92273,30	153,98			39	$^4D_3$	40957,28	121,80		
5	$^4D_2$	92123,68	149,62			40	$^4D_2$	40768,67	188,61		
6	$^4D_1$	92016,65	107,03			41	$^4D_1$	40562,38	206,29		
7	$^2D_3$	73667,15				42	$^2D_3$	32197,69			
8	$^2D_2$	74279,58	− 612,43			43	$^2D_2$	32042,57	155,12		
9	$^4F_5$	82568,08			*	44	$^4F_5$	39661,58			
10	$^4F_4$	82037,49	530,59			45	$^4F_4$	39130,03	531,55		
11	$^4F_3$	81646,87	390,62			46	$^4F_3$	38680,44	449,59		
12	$^4F_2$	81383,02	263,85	3d		47	$^4F_2$	38414,11	266,33	4d	
13	$^4P_1$	79543,06			**	48	$^4P_1$	38583,18			
14	$^4P_2$	79768,71	225,65			49	$^4P_2$	38284,18	− 299,00		
15	$^4P_3$	80260,26	491,55			50	$^4P_3$	37863,58	− 420,60		
16	$^2F_4$	75260,76?				51	$^2F_4$	37938,38			
17	$^2F_3$	74606,87				52	$^2F_3$	37165,88	772,50		
18	$^2P_1$	80044,50				53	$^2P_1$	34819,88			
19	$^2P_2$	79085,59	− 958,91			54	$^2P_2$	34161,88	− 658,00		
20	$^4P_3$	90512,88				55	$^4P_3$	43160,38			
21	$^4P_2$	89668,48	844,40			56	$^4P_2$	42532,62	627,76		
22	$^4P_1$	89152,78	515,70	4s		57	$^4P_1$	41803,48	729,14	5s	
23	$^2P_2$	86510,88				58	$^2P_2$	41664,18			
24	$^2P_1$	85496,14	1014,74			59	$^2P_1$	40840,18	824,00		
25	$^4P_3$	69711,13				60	$^4P_3$	35595,29			**
26	$^4P_2$	69403,38	307,75			61	$^4P_2$	35344,10	251,19		
27	$^4P_1$	69046,08	357,30			62	$^4P_1$	35055,20	288,90		
28	$^4D_4$	67520,58				63	$^4D_4$	34769,50			**
29	$^4D_3$	67081,22	439,36			64	$^4D_3$	34386,43	383,07		
30	$^4D_2$	66586,65	494,57			65	$^4D_2$	33981,42	405,01		
31	$^4D_1$	66326,33	260,32	4p		66	$^4D_1$	33491,44	489,98	5p	
32	$^2D_3$	66024,28				67	$^2D_3$				
33	$^2D_2$	65361,19	663,09			68	$^2D_2$	34247,50			
34	$^4S_2$	63705,60				69	$^4S_2$				
35	$^2S_1$	63665,08				70	$^2S_1$	33047,04			

* Auch von Rosenthal gefunden worden.

** Diese von Rosenthal gefundenen Terme $3d\,^4P$, $5p\,^4P$ und $5p\,^4D$ scheinen eine weitere Verifikation nötig zu haben, da einige zu erwartende Kombinationen fehlen und die Intensitäten sehr abnormal sind.

Die erste Gesetzmäßigkeit, welche zu der Entdeckung des (^1D)- und (^1S)-Dublettsystems führte, war das Auffinden der Termgruppe $4p\,{}^2F$, ${}^2D$, ${}^2P\,(^1D)$. Kombinationen mit dieser Termgruppe sind in der Tabelle 3 als Beispiel gegeben worden.

Tabelle 3.

Term			$4p\,(^1D)$					
			$^2F_4$	$^2F_3$	$^2P_2$	$^2P_1$	$^2D_2$	$^2D_3$
			129,41		602,50		45,65	
		Termwerte	54224,21	54353,62	52540,70	51938,20	51406,72	51361,07
$4s\,(^3P)$	$^2P_2$	86510,88	—	000. *u* 3108,82 32157,25	8. 2942,90 33970,18	5. 2891,61 34572,70	2. 2847,81 35104,41	2. 2844,12 35149,95
	$^2P_1$	85496,14	—	—	6. 3033,52 32955,54	6. 2979,05 33557,99	4. 2932,60 34089,49	—
$4s\,(^1D)$	$^2D_3$	75912,01	15. 4609,60 21687,80	6. 4637,25 21558,49	8. 4277,55 23371,31	—	4. 4079,60 24505,31	9. 4072,01 24550,99
	$^2D_2$	76134,36	—	9. 4589,93 21780,74	7. 4237,23 23593,70	8. 4131,73 24196,13	8. 4042,91 24727,70	6. 4035,47 24773,29
$3d\,(^3P)$	$^2P_2$	79085,59	—	1. 4042,20 24732,04	5. 3766,13 26544,94	4. 3682,55 27147,32	4. 3611,84 27678,85	6. 3605,89 27724,53
	$^2P_1$	80044,50	—	—	4. 3634,83 27503,79	5. 3556,91 28106,29	4. 3490,89 28637,82	—
	$^2F_4$	—	—	—	—	—	—	—
	$^2F_3$	74606,87	6. 4904,75 20382,72	00. *u* 4936,13 20253,15	4. 4530,57 22066,11	—	2. 4309,11 23200,15	6. 4300,66 23245,73
	$^2D_3$	73667,15	6. 5141,84 19442,89	3. 5176,28 19313,53	5. 4732,08 21126,46	—	5. 4490,99 22260,58	8. 4481,83 22306,08
	$^2D_2$	74279,58	—	6. 5017,16 19926,05	5. 4598,77 21738,88	6. 4474,77 22341,27	6. 4370,76 22872,91	5. 4362,07 22918,47

Term		Termwerte	$4p\,(^1D)$ $^2F_4$	$^2F_3$	$^2P_2$	$^2P_1$	$^2D_2$	$^2D_3$
			129,41		602,50		45,65	
			54224,21	54353,62	52540,70	51938,20	51406,72	51361,07
$3d\,(^1S)$	$^2D_3$	28889,89	7. 3946,10 25334,33	25463,73	4. 4227,02 23650,69	—	2. 4448,10 22515,71	6. 4448,88 22471,28
	$^2D_2$	28887,82	—	3. 3925,71 25465,91	2. 4226,65 23652,76	6. 4337,10 23050,42	3. 4439,50 22518,70	1. 4448,47 22473,35
$4d\,(^1D)$	$^2G_5$	26150,72	6. 3561,04 28073,69	—	—	—	—	—
	$^2G_4$	26159,59	4. 3562,19 28064,63	9. 3545,84 28194,03	—	—	—	25201,48
	$^2D_3$	25074,92	3. 3429,64 29149,25	3. 3414,46 29278,84	6. 3639,85 27465,86	—	4. 3796,60 26331,91	6. 3803,19 26286,28
	$^2D_2$	25229,54	—	2. 3432,64 29123,78	6. 3660,44 27311,37	26708,66	4. 3819,04 26177,19	5. 3825,70 26131,62
	$^2F_4$	24615,66	7. 3376,46 29608,34	3. 3361,73 29738,08	—	—	—	6. 3737,89 26745,49
	$^2F_3$	24519,80	4. 3365,54 29704,41	6. 3350,94 29833,83	1. u 3567,78 28020,66	—	6. 3718,21 26887,04	4. 3724,51 26841,56
	$^2P_2$	24772,54	—	2. u 3379,48 29581,88	3. 3600,22 27768,19	5. 3680,06 27165,76	4. 3753,53 26634,05	26588,53
	$^2P_1$	25307,94	—	—	3. 3671,01 27232,73	3. 3754,06 26630,29	5. 3830,43 26099,35	—
	$^2S_1$	19511,54	—	—	4. 3026,75 33029,15	4. 3082,99 32426,66	31895,18	—

Tabelle 4 enthält die Terme mit der Grenze ^1D.

Tabelle 4. Termtabelle Ar II (Grenze ^1D).

Nr.	Term	Termwerte	Termdifferenz	Theorie	Bem.	Nr.	Term	Termwerte	Termdifferenz	Theorie
73	$^2G_5$					90	$^2G_5$	26150,72	− 8,87	
74	$^2G_4$					91	$^2G_4$	26159,59		
75	$^2F_4$					92	$^2F_4$	24615,66	95,86	
76	$^2F_3$	53644,71				93	$^2F_3$	24519,80		
77	$^2D_3$	52419,08	494,55	3d		94	$^2D_3$	25074,92	− 154,62	4d
78	$^2D_2$	51924,53				95	$^2D_2$	25229,54		
79	$^2P_2$	50344,60	424,67		*	96	$^2P_2$	24772,54	− 535,40	
80	$^2P_1$	49919,93				97	$^2P_1$	25307,94		
81	$^2S_1$	40661,40				98	$^2S_1$	19511,54		
82	$^2D_3$	75912,01	− 222,35	4s		99	$^2D_3$	38027,00	22,64	5s
83	$^2D_2$	76134,36				100	$^2D_2$	38004,36		
84	$^2F_4$	54224,21	− 129,41			101	$^2F_4$	28000 − 29500		
85	$^2F_3$	54353,62				102	$^2F_3$			
86	$^2P_2$	52540,70	602,50	4p		103	$^2P_2$			5p
87	$^2P_1$	51938,20				104	$^2P_1$			
88	$^2D_3$	51361,07	− 45,65			105	$^2D_3$			
89	$^2D_2$	51406,72				106	$^2D_2$			

Von dem Termsystem mit Grenze (^1S) sind mit Sicherheit gefunden worden

$$^2D_3 = 28889{,}89,$$
$$^2D_2 = 28887{,}82, \qquad \Delta\nu = 2{,}07,$$

welche sehr wahrscheinlich als $3d\,^2D$ zu deuten sind.

Tabelle 5 enthält die weiter klassifizierten Ar II-Linien.

4. Das Spektrum im äußersten Ultraviolett. Mit den in den Tabellen 2 und 4 gegebenen Termwerten und den Resonanzlinien ist es nun möglich, das Spektrum im äußersten Violett zu berechnen und zu identifizieren. Verschiedene dieser Linien sind schon von Compton, Boyce und Russell gedeutet worden. Die Deutung in der vorliegenden Arbeit weicht aber in verschiedenen Punkten von den der obengenannten Autoren ab.

Tabelle 6 enthält die klassifizierten Linien im äußersten Ultraviolett.

* Hier ist auch ein Term $a\,^2P_2 = 45162{,}50$ und $a\,^2P_1 = 44822{,}70$. Dieser Term ist noch nicht von uns gedeutet worden.

Tabelle 5. Tabelle von klassifizierten Ar II-Linien.

Int.	λ I. Å.	ν_{vac}	Kombination
1	7617,86	13123,43	$4p\,^2P_1\,(^3P) - 3d\,^2D_2\,(^1D)$
0	7440,54	13436,19	$4p\,^2D_2\,(^3P) - 3d\,^2D_2\,(^1D)$
2	7348,11	13605,20	$4p\,^2D_3\,(^3P) - 3d\,^2D_3\,(^1D)$
0	7284,27	13724,44	$3d\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^2D_2\,(^3P)$
000	7090,55	14099,40	$4p\,^2D_3\,(^3P) - 3d\,^2D_2\,(^1D)$
1	7077,03	14126,33	$3d\,^4F_3\,(^3P) - 4p\,^4D_4\,(^3P)$
2	6990,16	14301,89	$3d\,^4F_2\,(^3P) - 4p\,^4D_3\,(^3P)$
6	6886,57	14517,02	$3d\,^4F_4\,(^3P) - 4p\,^4D_4\,(^3P)$
6	6863,52	14565,77	$3d\,^4F_3\,(^3P) - 4p\,^4D_3\,(^3P)$
4	6861,30	14570,48	$3d\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^2P_2\,(^3P)$
3	6808,55	14683,37	$3d\,^2P_1\,(^3P) - 4p\,^2D_2\,(^3P)$
5	6756,61	14796,24	$3d\,^4F_2\,(^3P) - 4p\,^4D_2\,(^3P)$
8	6684,36	14956,17	$3d\,^4F_4\,(^3P) - 4p\,^4D_3\,(^3P)$
5	6666,36	14996,55	$3d\,^2P_1\,(^3P) - 4p\,^2P_1\,(^3P)$
10	6643,79	15047,50	$3d\,^4F_5\,(^3P) - 4p\,^4D_4\,(^3P)$
7	6639,72	15056,73	$3d\,^4F_2\,(^3P) - 4p\,^4D_1\,(^3P)$
8	6638,24	15060,08	$3d\,^4F_3\,(^3P) - 4p\,^4D_2\,(^3P)$
00	6509,16	15358,73	$3d\,^4F_2\,(^3P) - 4p\,^2D_3\,(^3P)$
3	6500,25	15379,79	$3d\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^4S_2\,(^3P)$
6	6483,10	15420,47	$3d\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^2S_1\,(^3P)$
2	6437,63	15529,38	$3d\,^2P_1\,(^3P) - 4p\,^2P_2\,(^3P)$
4	6399,23	15622,57	$3d\,^4F_3\,(^3P) - 4p\,^2D_3\,(^3P)$
6	6243,13	16013,19	$3d\,^4F_4\,(^3P) - 4p\,^2D_3\,(^3P)$
2	6239,73	16021,91	$3d\,^4F_2\,(^3P) - 4p\,^2D_2\,(^3P)$
7	6172,88	16197,00	$4p\,^2F_4\,(^1D) - 5s\,^2D_3\,(^1D)$
3	6138,67	16285,68	$3d\,^4F_3\,(^3P) - 4p\,^2D_2\,(^3P)$ $4p\,^2F_4\,(^1D) - 4d\,^2F_4\,(^3P)$
3	6123,38	16326,34	$4p\,^2F_3\,(^1D) - 5s\,^2D_3\,(^1D)$
00	6120,12	16335,04	$3d\,^4F_2\,(^3P) - 4p\,^2P_1\,(^3P)$
10	6114,92	16348,93	$4p\,^2F_3\,(^1D) - 5s\,^2D_2\,(^1D)$
4	6103,56	16379,36	$3d\,^2P_1\,(^3P) - 4p\,^2S_1\,(^3P)$
00	6077,43	16449,78	$4s\,^2P_1\,(^3P) - 4p\,^4P_1\,(^3P)$
0	5950,91	16799,51	$4s\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^4P_3\,(^3P)$
00 u	5843,80	17107,42	$4s\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^4P_2\,(^3P)$
0	5812,81	17198,63	$4p\,^2D_3\,(^1D) - 4d\,^2P_2\,(^3P)$
0 u	5724,37	17464,34	$4s\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^4D_2\,(^3P)$
3	5305,77	18842,17	$4p\,^2S_1\,(^3P) - a\,^2P_1$
3	5216,84	19163,37	$4p\,^2D_3\,(^1D) - 4d\,^2D_3\,(^3P)$
0	5204,46	19208,96	$4p\,^2D_2\,(^1D) - 4d\,^2D_3\,(^3P)$
3	5176,28	19313,53	$3d\,^2D_3\,(^3P) - 4p\,^2F_3\,(^1D)$
5	5165,82	19352,64	$4p\,^2P_2\,(^3P) - a\,^2P_2$
1	5162,80	19363,96	$4p\,^2D_2\,(^1D) - 4d\,^2D_2\,(^3P)$
6	5141,84	19442,89	$3d\,^2D_3\,(^3P) - 4p\,^2F_4\,(^1D)$
2	5017,63	19924,19	$4s\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^4D_2\,(^3P)$
6	5017,16	19926,05	$3d\,^2D_2\,(^3P) - 4p\,^2F_3\,(^1D)$
2	4949,45	20198,64	$4p\,^2D_2\,(^3P) - a\,^2P_2$
4	4942,96	20225,16	$4p\,^2P_1\,(^3P) - a\,^2P_1$
00 u	4936,13	20253,15	$3d\,^2F_3\,(^3P) - 4p\,^2F_3\,(^1D)$
2	4914,32	20343,03	$4p\,^2P_2\,(^1D) - 4d\,^2D_3\,(^3P)$
6	4904,75	20382,72	$3d\,^2F_3\,(^3P) - 4p\,^2F_4\,(^1D)$
0 u	4877,08	20498,37	$4p\,^2P_2\,(^1D) - 4d\,^2D_2\,(^3P)$
3	4867,59	20538,33	$4p\,^2D_2\,(^3P) - a\,^2P_1$

Int.	λ I. Å.	ν_{vac}	Kombination
5	4732,08	21126,46	$3d\,^2D_3\,(^3P) - 4p\,^2P_2\,(^1D)$
2	4730,69	21132,67	$4p\,^2S_1\,(^3P) - 5s\,^4P_2\,(^3P)$
1	4681,52	21354,63	$4p\,^2P_2\,(^3P) - 5s\,^4P_3\,(^3P)$
2 u	4666,28	21424,37	$4p\,^4D_2\,(^3P) - a\,^2P_2$
0 u	4649,06	21503,72	$4p\,^4D_1\,(^3P) - a\,^2P_1$
6	4637,25	21558,49	$4s\,^2D_3\,(^1D) - 4p\,^2F_3\,(^1D)$
15	4609,60	21687,80	$4s\,^2D_3\,(^1D) - 4p\,^2F_4\,(^1D)$
5	4598,77	21738,88	$3d\,^2D_2\,(^3P) - 4p\,^2P_2\,(^1D)$
2	4593,44	21764,10	$4p\,^4D_2\,(^3P) - a\,^2P_1$
9	4589,93	21780,74	$4s\,^2D_2\,(^1D) - 4p\,^2F_3\,(^1D)$
1	4572,92	21861,76	$4p\,^2S_1\,(^3P) - 5s\,^4P_1\,(^3P)$
4	4561,03	21918,75	$4p\,^4D_3\,(^3P) - a\,^2P_2$
1 u	4538,73	22026,44	$4p\,^2F_4\,(^1D) - 4d\,^2D_3\,(^3P)$
4	4530,57	22066,11	$3d\,^2F_3\,(^3P) - 4p\,^2P_2\,(^1D)$
5	4490,99	22260,58	$3d\,^2D_3\,(^3P) - 4p\,^2D_2\,(^1D)$
8	4481,83	22306,08	$3d\,^2D_3\,(^3P) - 4p\,^2D_3\,(^1D)$
0 u	4480,85	22310,95	$4p\,^2F_3\,(^1D) - 4d\,^2D_2\,(^3P)$
6	4474,77	22341,27	$3d\,^2D_2\,(^3P) - 4p\,^2P_1\,(^1D)$
6	4448,88	22471,28	$4p\,^2D_3\,(^1D) - 3d\,^2D_3\,(^1S)$
1	4448,47	22473,35	$4p\,^2D_3\,(^1D) - 3d\,^2D_2\,(^1S)$
3	4440,09	22515,77	$4p\,^2D_2\,(^1D) - 3d\,^2D_3\,(^1S)$
3	4439,50	22518,70	$4p\,^2D_2\,(^1D) - 3d\,^2D_2\,(^1S)$
1 u	4401,74	22711,93	$4p\,^2P_2\,(^3P) - 5s\,^4P_1\,(^3P)$
2 u	4394,65	22748,57	$4p\,^4S_2\,(^3P) - 4d\,^4D_3\,(^3P)$
1	4379,25	22828,56	$4p\,^2D_2\,(^3P) - 5s\,^4P_2\,(^3P)$
0	4372,50	22863,81	$4p\,^2D_3\,(^3P) - 5s\,^4P_3\,(^3P)$
0 u	4372,09	22865,95	$4p\,^4S_2\,(^3P) - 5s\,^2P_1\,(^3P)$
6	4370,76	22872,91	$3d\,^2D_2\,(^3P) - 4p\,^2D_2\,(^1D)$
5	4362,07	22918,47	$3d\,^2D_2\,(^3P) - 4p\,^2D_3\,(^1D)$
1	4338,24	23044,37	$4p\,^4S_2\,(^3P) - 3d\,^2S_1\,(^1D)$
6	4337,10	23050,42	$4p\,^2P_1\,(^1D) - 3d\,^2D_2\,(^1S)$
2	4309,11	23200,15	$3d\,^2F_3\,(^3P) - 4p\,^2D_2\,(^1D)$
6	4300,66	23245,73	$3d\,^2F_3\,(^3P) - 4p\,^2D_3\,(^1D)$
8	4277,55	23371,31	$4s\,^2D_3\,(^1D) - 4p\,^2P_2\,(^1D)$
2 u	4243,71	23557,68	$4p\,^2D_2\,(^3P) - 5s\,^4P_1\,(^3P)$
7	4237,23	23593,70	$4s\,^2D_2\,(^1D) - 4p\,^2P_2\,(^1D)$
4	4227,02	23650,69	$4p\,^2P_2\,(^1D) - 3d\,^2D_3\,(^1S)$
2	4226,65	23652,76	$4p\,^2P_2\,(^1D) - 3d\,^2D_2\,(^1S)$
2	4201,58	23793,88	$4p\,^4D_1\,(^3P) - 5s\,^4P_2\,(^3P)$
1 u	4147,43	24104,54	$4s\,^4P_1\,(^3P) - 4p\,^2P_1\,(^3P)$
8	4131,73	24196,13	$4s\,^2D_2\,(^1D) - 4p\,^2P_1\,(^1D)$
3	4099,47	24386,54	$4p\,^2P_1\,(^3P) - 3d\,^2S_1\,(^1D)$
000	4096,47	24404,40	$4p\,^2D_2\,(^3P) - 4d\,^4D_3\,(^3P)$
5	4079,60	24505,31	$4s\,^2D_3\,(^1D) - 4p\,^2D_2\,(^1D)$
9	4072,01	24550,99	$4s\,^2D_3\,(^1D) - 4p\,^2D_3\,(^1D)$
0 u	4057,72	24637,45	$4s\,^4P_1\,(^3P) - 4p\,^2P_2\,(^3P)$
0	4053,56	24662,73	$4p\,^4D_1\,(^3P) - 5s\,^2P_2\,(^3P)$
3	4047,51	24699,60	$4p\,^2D_2\,(^3P) - 3d\,^2S_1\,(^1D)$
8	4042,91	24727,70	$4s\,^2D_2\,(^1D) - 4p\,^2D_2\,(^1D)$
1	4042,20	24732,04	$3d\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^2F_3\,(^1D)$
6	4035,47	24773,29	$4s\,^2D_2\,(^1D) - 4p\,^2D_3\,(^1D)$
1	4007,66	24945,19	$4p\,^2D_3\,(^3P) - 4d\,^4D_4\,(^3P)$
7	3946,10	25334,33	$4p\,^2F_4\,(^1D) - 3d\,^2D_3\,(^1S)$

Int.	λ I. Å.	ν_{vac}	Kombination
0	3933,19	25417,49	$4p\,{}^4D_3\,({}^3P) - 5s\,{}^2P_2\,({}^3P)$
3	3925,71	25465,91	$4p\,{}^2F_3\,({}^1D) - 3d\,{}^2D_2\,({}^1S)$
1 *u*	3922,54	25486,49	$4s\,{}^4P_1\,({}^3P) - 4p\,{}^2S_1\,({}^3P)$ $4p\,{}^4D_1\,({}^3P) - 5s\,{}^2P_1\,({}^3P)$
2	3895,26	25664,98	$4p\,{}^4D_1\,({}^3P) - 3d\,{}^2S_1\,({}^1D)$
00 *u*	3893,14	25678,96	$4p\,{}^4S_2\,({}^3P) - 5s\,{}^2D_2\,({}^1D)$
1	3856,16	25925,21	$4p\,{}^4D_2\,({}^3P) - 3d\,{}^2S_1\,({}^1D)$
0	3855,18	25931,80	$4p\,{}^2P_2\,({}^3P) - 4d\,{}^4P_1\,({}^3P)$
5	3830,43	26099,35	$4p\,{}^2D_2\,({}^1D) - 4d\,{}^2P_1\,({}^1D)$
5	3825,70	26131,62	$4p\,{}^2D_3\,({}^1D) - 4d\,{}^2D_2\,({}^1D)$
4	3819,04	26177,19	$4p\,{}^2D_2\,({}^1D) - 4d\,{}^2D_2\,({}^1D)$
1	3811,22	26230,90	$4p\,{}^2P_2\,({}^3P) - 4d\,{}^4P_2\,({}^3P)$
6	3803,19	26286,28	$4p\,{}^2D_3\,({}^1D) - 4d\,{}^2D_3\,({}^1D)$
4	3796,60	26331,91	$4p\,{}^2D_2\,({}^1D) - 4d\,{}^2D_3\,({}^1D)$
2	3777,55	26464,70	$4p\,{}^2P_1\,({}^3P) - 4d\,{}^4P_1\,({}^3P)$
5	3766,13	26544,94	$3d\,{}^2P_2\,({}^3P) - 4p\,{}^2P_2\,({}^1D)$
3	3754,06	26630,29	$4p\,{}^2P_1\,({}^1D) - 4d\,{}^2P_1\,({}^1D)$
4	3753,53	26634,05	$4p\,{}^2D_2\,({}^1D) - 4d\,{}^2P_2\,({}^1D)$
0	3751,06	26651,58	$4p\,{}^2P_2\,({}^3P) - 4d\,{}^4P_3\,({}^3P)$
0	3741,21	26721,75	$4p\,{}^2D_3\,({}^3P) - 4d\,{}^4P_3\,({}^3P)$
6	3737,89	26745,49	$4p\,{}^2D_3\,({}^1D) - 4d\,{}^2F_4\,({}^1D)$
0 *u*	3733,36	26777,94	$4p\,{}^2D_2\,({}^3P) - 4d\,{}^4P_1\,({}^3P)$
4	3724,51	26841,56	$4p\,{}^2D_3\,({}^1D) - 4d\,{}^2F_3\,({}^1D)$
6	3718,21	26887,04	$4p\,{}^2D_3\,({}^1D) - 4d\,{}^2F_3\,({}^1D)$
4	3706,94	26968,78	$3d\,{}^4D_1\,({}^3P) - 4p\,{}^2P_1\,({}^3P)$
0 *u*	3692,33	27075,49	$3d\,{}^4D_2\,({}^3P) - 4p\,{}^2P_1\,({}^3P)$
4	3682,56	27147,32	$3d\,{}^2P_2\,({}^3P) - 4p\,{}^2P_1\,({}^1D)$
5	3680,06	27165,76	$4p\,{}^2P_1\,({}^1D) - 4d\,{}^2P_2\,({}^1D)$
3	3671,01	27232,73	$4p\,{}^2P_2\,({}^1D) - 4d\,{}^2P_1\,({}^1D)$
6	3660,44	27311,37	$4p\,{}^2P_2\,({}^1D) - 4d\,{}^2D_2\,({}^1D)$
6	3655,29	27349,85	$4p\,{}^2P_2\,({}^3P) - 4d\,{}^2F_3\,({}^3P)$
7	3639,85	27465,86	$4p\,{}^2P_2\,({}^1D) - 4d\,{}^2D_3\,({}^1D)$
00 *u*	3635,13	27501,52	$3d\,{}^4D_1\,({}^3P) - 4p\,{}^2P_2\,({}^3P)$
4	3634,83	27503,79	$3d\,{}^2P_1\,({}^3P) - 4p\,{}^2P_2\,({}^1D)$
0	3621,06	27608,38	$3d\,{}^4D_2\,({}^3P) - 4p\,{}^2P_2\,({}^3P)$
0	3620,82	27610,21	$3d\,{}^4F_2\,({}^3P) - 4p\,{}^2D_3\,({}^3P)$
4	3611,84	27678,85	$3d\,{}^2P_2\,({}^3P) - 4p\,{}^2D_2\,({}^1D)$
6	3605,89	27724,53	$3d\,{}^2P_2\,({}^3P) - 4p\,{}^2D_3\,({}^1D)$
4	3601,51	27758,24	$3d\,{}^4D_3\,({}^3P) - 4p\,{}^2P_2\,({}^3P)$
3	3600,22	27768,19	$4p\,{}^2P_2\,({}^1D) - 4d\,{}^2P_2\,({}^1D)$
00 *u*	3594,41	27813,07	$3d\,{}^2F_4\,({}^3P) - 4p\,{}^2F_4\,({}^1D)$
00 *u*	3570,77	27997,20	$4p\,{}^2P_2\,({}^1D) - 4d\,{}^2F_2\,({}^1D)$
1	3569,94	28003,71	$4p\,{}^2D_3\,({}^3P) - 5s\,{}^2D_3\,({}^1D)$
1 *u*	3567,78	28020,66	$4p\,{}^4D_2\,({}^3P) - 4d\,{}^4P_1\,({}^3P)$
4	3562,19	28064,63	$4p\,{}^2F_4\,({}^1D) - 4d\,{}^2G_4\,({}^1D)$
6	3561,04	28073,69	$4p\,{}^2F_4\,({}^1D) - 4d\,{}^2G_5\,({}^1D)$
5	3556,91	28106,29	$3d\,{}^2P_1\,({}^3P) - 4p\,{}^2P_1\,({}^1D)$
9	3545,84	28194,03	$4p\,{}^2F_3\,({}^1D) - 4d\,{}^2G_4\,({}^1D)$
2	3531,22	28310,76	$3d\,{}^4D_1\,({}^3P) - 4p\,{}^4S_2\,({}^3P)$
4	3521,98	28385,04	$4p\,{}^4P_1\,({}^3P) - 3d\,{}^2S_1\,({}^1D)$
4	3490,89	28637,82	$3d\,{}^2P_1\,({}^3P) - 4p\,{}^2D_2\,({}^1D)$
3	3487,33	28667,06	$4p\,{}^4D_3\,({}^3P) - 4d\,{}^4F_2\,({}^3P)$
4	3478,24	28741,97	$4p\,{}^4P_2\,({}^3P) - 3d\,{}^2S_1\,({}^1D)$

Int.	λ l. Å.	ν_{vac}	Kombination
2	3471,59	28797,03	$4p\,^4D_3\,(^3P) - 4d\,^4P_2\,(^3P)$
3	3465,80	28845,14	$4p\,^2S_1\,(^3P) - 4d\,^2P_1\,(^3P)$
6	3464,14	28858,96	$4p\,^2D_3\,(^3P) - 4d\,^2F_3\,(^3P)$
000 u	3438,14	29077,19	$4p\,^4D_3\,(^3P) - 5s\,^2D_2\,(^1D)$
2	3432,64	29123,78	$4p\,^2F_3\,(^1D) - 4d\,^2D_2\,(^1D)$
3	3429,64	29149,25	$4p\,^2F_4\,(^1D) - 4d\,^2D_3\,(^1D)$
3	3414,46	29278,84	$4p\,^2F_3\,(^1D) - 4d\,^2D_3\,(^1D)$
4	3397,89	29421,62	$4p\,^4D_2\,(^3P) - 4d\,^2F_3\,(^3P)$
2 u	3379,48	29581,88	$4p\,^2F_3\,(^1D) - 4d\,^2P_2\,(^1D)$
7	3376,46	29608,34	$4p\,^2F_4\,(^1D) - 4d\,^2F_4\,(^1D)$
4	3365,54	29704,41	$4p\,^2F_3\,(^1D) - 4d\,^2F_3\,(^1D)$
3	3361,73	29738,08	$4p\,^2F_3\,(^1D) - 4d\,^2F_4\,(^1D)$
6	3350,94	29833,83	$4p\,^2F_3\,(^1D) - 4d\,^2F_3\,(^1D)$
2	3341,77	29915,69	$4p\,^4D_3\,(^3P) - 4d\,^2F_3\,(^3P)$
2	3269,05	30581,14	$4p\,^4P_3\,(^3P) - 4d\,^4F_4\,(^3P)$
3	3221,64	31031,16	$4p\,^4P_3\,(^3P) - 4d\,^4F_3\,(^3P)$
3	3186,19	31376,40	$4p\,^4P_2\,(^3P) - 5s\,^2D_2\,(^1D)$
4	3161,38	31622,63	$4p\,^2S_1\,(^3P) - 4d\,^2D_2\,(^3P)$
2	3146,47	31772,48	$4p\,^4P_3\,(^3P) - 4d\,^2F_4\,(^3P)$
4	3137,66	31861,68	$4p\,^2D_3\,(^3P) - 4d\,^2P_2\,(^3P)$
000 u	3108,82	32157,25	$4s\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^2F_3\,(^1D)$
8	3093,41	32317,43	$4p\,^2P_2\,(^3P) - 4d\,^2D_3\,(^3P)$
4	3082,99	32426,66	$4p\,^2P_1\,(^1D) - 4d\,^2S_1\,(^1D)$
6	3033,52	32955,44	$4s\,^2P_1\,(^3P) - 4p\,^2P_2\,(^1D)$
6	3028,93	33005,38	$4p\,^2P_1\,(^3P) - 4d\,^2D_2\,(^3P)$
4	3026,75	33029,15	$4p\,^2P_2\,(^1D) - 4d\,^2S_1\,(^1D)$
5	3014,49	33163,47	$4p\,^2D_2\,(^3P) - 4d\,^2D_3\,(^3P)$
5	3000,45	33318,65	$4p\,^2D_2\,(^3P) - 4d\,^2D_2\,(^3P)$
6	2979,05	33557,99	$4s\,^2P_1\,(^3P) - 4p\,^2P_1\,(^1D)$
5	2955,39	33826,63	$4p\,^2D_3\,(^3P) - 4d\,^2D_3\,(^3P)$
8	2942,90	33970,18	$4s\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^2P_2\,(^1D)$
4	2932,60	34089,49	$4s\,^2P_1\,(^3P) - 4p\,^2D_2\,(^1D)$
5	2891,61	34572,70	$4s\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^2P_1\,(^1D)$
4	2865,85	34883,44	$4p\,^4P_1\,(^3P) - 4d\,^2P_2\,(^3P)$
2	2847,81	35104,41	$4s\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^2D_2\,(^1D)$
2	2844,12	35149,95	$4s\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^2D_3\,(^1D)$
00	2836,79	35240,77	$4p\,^4P_2\,(^3P) - 4d\,^2P_3\,(^3P)$
3	2764,66	36160,15	$4s\,^4P_3\,(^3P) - 4p\,^2F_3\,(^1D)$
1	2754,91	36288,12	$4s\,^4P_3\,(^3P) - 4p\,^2F_4\,(^1D)$
4	2692,62	37127,55	$4s\,^4P_2\,(^3P) - 4p\,^2P_2\,(^1D)$
0 u	2649,62	37730,04	$4s\,^4P_2\,(^3P) - 4p\,^2P_1\,(^1D)$
00	2636,41	37919,08	$3d\,^4D_3\,(^3P) - 4p\,^2F_3\,(^1D)$
1	2627,41	38048,96	$3d\,^4D_3\,(^3P) - 4p\,^2F_4\,(^1D)$
0	2616,87	38202,20	$3d\,^4D_4\,(^3P) - 4p\,^2F_4\,(^1D)$
00	2553,44	39151,12	$4s\,^4P_3\,(^3P) - 4p\,^2D_3\,(^1D)$
4	2562,12	39018,59	$3d\,^2D_3\,(^3P) - 5p\,^2P_2\,(^3P)$
1	2549,84	39206,39	$3d\,^2D_3\,(^3P) - 5p\,^2P_2\,(^3P)$
4	2536,04	39419,72	$3d\,^2D_3\,(^3P) - 5p\,^2D_2\,(^3P)$
2	2522,53	39630,82	$3d\,^2D_2\,(^3P) - 5p\,^2P_2\,(^3P)$
0	2510,63	39818,65	$3d\,^2D_2\,(^3P) - 5p\,^2P_2\,(^3P)$
0	2501,86	39958,22	$3d\,^2F_3\,(^3P) - 5p\,^2P_2\,(^3P)$
0	2497,25	40031,98	$3d\,^2D_2\,(^3P) - 5p\,^2D_2\,(^3P)$
00	2476,99	40359,39	$3d\,^2F_3\,(^3P) - 5p\,^2D_2\,(^3P)$

Tabelle 6. Ar II-Spektrum im äußersten Ultraviolett.

Int.	$\lambda_{beob.}$	ν	Kombination	$\lambda_{ber.}$
2	762,37	131170	$3p\,^2P_1 - 3d\,^4D_2\,(^3P)$	762,39
4	754,99	132452	$3p\,^2P_2 - 3d\,^4D_3\,(^3P)$	755,01
1	748,39	133620	$3p\,^2P_1 - 4s\,^4P_2\,(^3P)$	748,38
8 d	745,22	134189	$3p\,^2P_2 - 4s\,^4P_3\,(^3P)$	745,11
			$3p\,^2P_1 - 4s\,^4P_1\,(^3P)$	745,51
5	740,45	135053	$3p\,^2P_2 - 4s\,^4P_2\,(^3P)$	740,45
3	731,10	136780	$3p\,^2P_1 - 4s\,^2P_2\,(^3P)$	731,11
5	725,73	137792	$3p\,^2P_1 - 4s\,^2P_1\,(^3P)$	725,72
6	723,54	138209	$3p\,^2P_2 - 4s\,^2P_2\,(^3P)$	723,54
4	718,29	139219	$3p\,^2P_2 - 4s\,^2P_1\,(^3P)$	718,26
3	704,72	141900	$3p\,^2P_1 - 3d\,^4F_2\,(^3P)$	704,69
4	699,00	143062	$3p\,^2P_2 - 3d\,^4F_3\,(^3P)$	698,94
2	698,19	143227	$3p\,^2P_1 - 3d\,^2P_1\,(^3P)$	698,10
1	697,82	143303	$3p\,^2P_2 - 3d\,^4F_2\,(^3P)$	697,65
4	693,55	144186	$3p\,^2P_1 - 3d\,^2P_2\,(^3P)$	693,46
1½	691,29	144657	$3p\,^2P_2 - 3d\,^2P_1\,(^3P)$	691,19
2	686,73	145618	$3p\,^2P_2 - 3d\,^2P_2\,(^3P)$	686,64
6	679,59	147148	$3p\,^2P_1 - 4s\,^2D_2\,(^1D)$	679,55
0	673,13	148560	$3p\,^2P_2 - 4s\,^2D_2\,(^1D)$	673,01
6	672,03	148803	$3p\,^2P_2 - 4s\,^2D_3\,(^1D)$	672,00
6	671,21	148985	$3p\,^2P_1 - 3d\,^2D_2\,(^3P)$	671,09
5	666,23	150098	$3p\,^2P_2 - 3d\,^2F_3\,(^3P)$	666,16
2	664,84	150412	$3p\,^2P_2 - 3d\,^2D_2\,(^3P)$	664,71
6	662,11	151032	$3p\,^2P_2 - 3d\,^2D_3\,(^3P)$	662,01
2	603,11	165817	$3p\,^2P_1 - 4s\,^2S_1\,(^1S)$	602,98
3	597,92	167246	$3p\,^2P_2 - 4s\,^2S_1\,(^1S)$	597,89
3	583,65	171335	$3p\,^2P_1 - 3d\,^2D_2\,(^1D)$	583,55
5	580,47	172264	$3p\,^2P_2 - 3d\,^2D_3\,(^1D)$	580,38
1½	578,81	172768	$3p\,^2P_2 - 3d\,^2D_2\,(^1D)$	578,71
1½	578,34	172909	$3p\,^2P_1 - 3d\,^2P_2\,(^1D)$	578,22
2	576,93	173331	$3p\,^2P_1 - 3d\,^2P_1\,(^1D)$	576,91
4	573,55	174353	$3p\,^2P_2 - 3d\,^2P_2\,(^1D)$	573,47
1	572,20	174764	$3p\,^2P_2 - 3d\,^2P_1\,(^1D)$	572,08
3	560,38	178450	$3p\,^2P_1 - a\,^2P_1$	560,33
3	557,01	179530	$3p\,^2P_2 - a\,^2P_2$	556,92
1	548,92	182176	$3p\,^2P_2 - 5s\,^4P_2\,(^3P)$	548,88
4	547,54	182635	$3p\,^2P_1 - 3d\,^2S_1\,(^1D)$	547,56
2	546,36	183038	$3p\,^2P_2 - 5s\,^2P_2\,(^3P)$	546,28
1	543,96	183837	$3p\,^2P_2 - 5s\,^2P_1\,(^3P)$	543,83
5	543,33	184050	$3p\,^2P_2 - 3d\,^2S_1\,(^1D)$	543,30
1	537,18	186157	$3p\,^2P_2 - 4d\,^4P_1\,(^3P)$	537,23
1	530,65	188448	$3p\,^2P_1 - 4d\,^2P_1\,(^3P)$	530,59
0	526,54	189919	$3p\,^2P_2 - 4d\,^2P_1\,(^3P)$	526,59
3	524,83	190538	$3p\,^2P_2 - 4d\,^2P_2\,(^3P)$	524,77
2	522,93	191231	$3p\,^2P_1 - 4d\,^2D_2\,(^3P)$	522,88
4	519,47	192504	$3p\,^2P_2 - 4d\,^2D_3\,(^3P)$	519,42
1	514,43	194390	$3p\,^2P_1 - 3d\,^2D_2\,(^1S)$	514,40
3	510,68	195817	$3p\,^2P_2 - 3d\,^2D_3\,(^1S)$	510,64
0	503,78	198499	$3p\,^2P_1 - 4d\,^2P_2\,(^1D)$	503,73
0	502,20	199124	$3p\,^2P_2 - 6s\,^4P_2\,(^3P)$	502,25
			$3p\,^2P_1 - 6s\,^2P_1\,(^3P)$	502,11
2	490,76	203766	$3p\,^2P_1 - 4d\,^2S_1\,(^1D)$	490,73
0	489,26	204390	$3p\,^2P_2 - 5d\,^2P_2\,(^3P)$	489,27
0	488,88	204549	$3p\,^2P_2 - 5d\,^2D_3\,(^3P)$	488,88
2	487,27	205225	$3p\,^2P_2 - 4d\,^2S_1\,(^1D)$	487,30

Zuschrift bei der Korrektur. Die weitere Analyse ergab mehrere Terme (Tabelle 7). Tabelle 8 enthält die weiter klassifizierten Ar II-Linien.

Tabelle 7.

Grenze: ^3P			Grenze: ^1D		
$6s\ ^4P_3\ (^3P)$	25942,33	325,75	$5p\ ^2F_4\ (^1D)$	29871,52	−21,61
$6s\ ^4P_2\ (^3P)$	25616,58	972,24	$5p\ ^2F_3\ (^1D)$	29893,13	
$6s\ ^4P_1\ (^3P)$	24644,34		$5p\ ^2P_2\ (^1D)$	28993,46	329,00
$6s\ ^2P_2\ (^3P)$	24722,85	591,35	$5p\ ^2P_1\ (^1D)$	28664,46	
$6s\ ^2P_1\ (^3P)$	24131,50		$5p\ ^2D_3\ (^1D)$	28121,46	−11,32
$5p\ ^2P_2\ (^3P)$	34648,66	89,96	$5p\ ^2D_2\ (^1D)$	28132,78	
$5p\ ^2P_1\ (^3P)$	34558,70		Grenze: ^1S		
$5d\ ^2P_1\ (^3P)$	20239,69	97,81	$4s\ ^2S_1\ (^1S)$	57446,84	
$5d\ ^2P_2\ (^3P)$	20337,50		$4p\ ^2P_2\ (^1S)$	32780,34	358,93
$5d\ ^2D_3\ (^3P)$	20169,10		$4p\ ^2P_1\ (^1S)$	32421,41	

Tabelle 8.

Int.	λ I. Å.	ν_{vac}	Kombination
2	7055,01	14170,42	$4p\ ^2P_2\ (^3P) - 3d\ ^2P_2\ (^1D)$
4	6818,39	14662,18	$4p\ ^2D_2\ (^3P) - 3d\ ^2D_2\ (^1D)$
2	6799,32	14703,30	$4p\ ^2P_1\ (^3P) - 3d\ ^2P_2\ (^1D)$
0	6376,00	15679,49	$4p\ ^2D_3\ (^3P) - 3d\ ^2P_2\ (^1D)$
00 *u*	6044,43	16539,58	$4p\ ^2D_2\ (^3P) - a\ ^2P_1$
1	5691,71	17564,55	$3d\ ^2P_2\ (^1D) - 4p\ ^2P_2\ (^1S)$
0 *u*	5625,74	17770,52	$3d\ ^2D_3\ (^1D) - 5p\ ^2P_2\ (^3P)$
2	5577,70	17923,57	$3d\ ^2P_2\ (^1D) - 4p\ ^2P_1\ (^1S)$
0	5125,84	19503,58	$3d\ ^2D_2\ (^1D) - 4p\ ^2P_1\ (^1S)$
2	5090,55	19638,79	$3d\ ^2D_3\ (^1D) - 4p\ ^2P_2\ (^1S)$
0	4888,29	20451,47	$3d\ ^2P_2\ (^1D) - 5p\ ^2F_3\ (^1D)$
5	4792,12	20861,78	$4p\ ^2D_3\ (^3P) - a\ ^2P_2$
4	4703,36	21255,47	$3d\ ^2P_1\ (^1D) - 5p\ ^2P_1\ (^1D)$
4	4682,29	21351,11	$3d\ ^2P_2\ (^1D) - 5p\ ^2P_2\ (^1D)$
3	4611,25	21680,04	$3d\ ^2P_2\ (^1D) - 5p\ ^2P_1\ (^1D)$
0	4588,42	21787,91	$3d\ ^2P_1\ (^1D) - 5p\ ^2D_2\ (^1D)$
4	4537,67	22031,58	$3d\ ^2D_2\ (^1D) - 5p\ ^2F_3\ (^1D)$
5	4498,55	22223,17	$3d\ ^2P_2\ (^1D) - 5p\ ^2D_3\ (^1D)$
1	4438,12	22525,76	$3d\ ^2D_3\ (^1D) - 5p\ ^2F_3\ (^1D)$
5	4433,83	22547,56	$3d\ ^2D_3\ (^1D) - 5p\ ^2F_4\ (^1D)$
4	4385,08	22798,22	$4s\ ^2S_1\ (^1S) - 5p\ ^2P_2\ (^3P)$
5	4367,87	22888,05	$4s\ ^2S_1\ (^1S) - 5p\ ^2P_1\ (^3P)$
2	4359,67	22931,09	$3d\ ^2D_2\ (^1D) - 5p\ ^2P_2\ (^1D)$
3	4309,25	23199,39	$4s\ ^2S_1\ (^1S) - 5p\ ^2D_2\ (^3P)$
5	4297,99	23260,17	$3d\ ^2D_2\ (^1D) - 5p\ ^2P_1\ (^1D)$
0	4267,73	23425,09	$3d\ ^2D_3\ (^1D) - 5p\ ^2P_2\ (^1D)$
3	4199,93	23803,24	$3d\ ^2D_2\ (^1D) - 5p\ ^2D_3\ (^1D)$
00 *u*	4127,09	24223,34	$4p\ ^4P_1\ (^3P) - a\ ^2P_1$
0	4124,09	24240,96	$4p\ ^4P_2\ (^3P) - a\ ^2P_2$

Int.	λ I. Å.	ν_{vac}	Kombination
4	4116,37	24286,30	$3d\,^2D_3\,(^1D) - 5p\,^2D_2\,(^1D)$
2	4114,52	24297,34	$3d\,^2D_3\,(^1D) - 5p\,^2D_3\,(^1D)$
3	4097,15	24400,35	$4s\,^2S_1\,(^1S) - 5p\,^2S_1\,(^3P)$
5	4052,94	24666,50	$4s\,^2S_1\,(^1S) - 4p\,^2P_2\,(^1S)$
5	3994,81	25025,43	$4s\,^2S_1\,(^1S) - 4p\,^2P_1\,(^1S)$
4	3746,46	26684,31	$4p\,^2D_2\,(^1D) - 6s\,^2P_2\,(^3P)$?
2	3713,03	26924,55	$4p\,^2P_2\,(^1D) - 6s\,^4P_2\,(^3P)$
4	3673,26	27216,05	$4p\,^2P_1\,(^1D) - 6s\,^2P_2\,(^3P)$?
00 *u*	3593,76	27818,10	$4p\,^2P_2\,(^1D) - 6s\,^2P_2\,(^3P)$
2 *u*	3373,87	29631,07	$4p\,^2F_3\,(^1D) - 6s\,^2P_2\,(^3P)$
3	3222,42	31023,65	$4p\,^2D_3\,(^1D) - 5d\,^2P_2\,(^3P)$
3	3217,70	31069,16	$4p\,^2D_2\,(^1D) - 5d\,^2P_2\,(^3P)$
4	3207,61	31166,89	$4p\,^2D_2\,(^1D) - 5d\,^2P_1\,(^3P)$
4	3205,03	31191,97	$4p\,^2D_3\,(^1D) - 5d\,^2D_3\,(^3P)$
1	3163,61	31600,34	$4p\,^2P_1\,(^1D) - 5d\,^2P_2\,(^3P)$
4	3153,80	31698,63	$4p\,^2P_1\,(^1D) - 5d\,^2P_1\,(^3P)$
5	3104,38	32203,24	$4p\,^2P_2\,(^1D) - 5d\,^2P_2\,(^3P)$
3	3094,98	32301,04	$4p\,^2P_2\,(^1D) - 5d\,^2P_1\,(^3P)$
5	3088,24	32371,53	$4p\,^2P_2\,(^1D) - 5d\,^2D_2\,(^3P)$
2	2935,57	34055,00	$4p\,^2F_4\,(^1D) - 5d\,^2D_3\,(^3P)$
4	2924,66	34182,03	$4p\,^2F_3\,(^1D) - 5d\,^2D_3\,(^3P)$?
1	2570,01	38898,71	$4p\,^2P_2\,(^3P) - 6s\,^4P_2\,(^3P)$
00 *u*	2567,15	38942,04	$4p\,^2S_1\,(^3P) - 6s\,^2P_2\,(^3P)$
3	2564,45	38983,04	$4p\,^4S_2\,(^3P) - 6s\,^2P_2\,(^3P)$
1	2535,28	39431,53	$4p\,^2P_1\,(^3P) - 6s\,^4P_2\,(^3P)$
2	2528,71	39533,97	$4p\,^2S_1\,(^3P) - 6s\,^2P_1\,(^3P)$
00 *u*	2526,15	39574,03	$4p\,^4S_2\,(^3P) - 6s\,^2P_1\,(^3P)$
4	2516,81	39720,88	$3d\,^2D_2\,(^3P) - 5p\,^2P_1\,(^3P)$
3	2515,60	39739,99	$4p\,^2P_1\,(^3P) - 4d\,^2P_1\,(^1D)$
0	2512,27	39792,66	$4p\,^2P_2\,(^3P) - 6s\,^2P_2\,(^3P)$
0 *u*	2507,34	39870,89	$4p\,^2P_2\,(^3P) - 6s\,^4P_1\,(^3P)$
1	2499,55	39995,15	$4p\,^2P_2\,(^3P) - 4d\,^2F_3\,(^1D)$
00	2495,95	40052,83	$4p\,^2D_2\,(^3P) - 4d\,^2P_1\,(^1D)$
2	2482,17	40275,17	$4p\,^2P_1\,(^3P) - 4d\,^2P_2\,(^1D)$
2	2479,08	40325,36	$4p\,^2P_1\,(^3P) - 6s\,^2P_2\,(^3P)$
2	2475,48	40384,00	$4p\,^2P_2\,(^3P) - 6s\,^2P_1\,(^3P)$
00	2463,03	40588,12	$4p\,^2D_2\,(^3P) - 4d\,^2P_2\,(^1D)$
2	2459,97	40638,60	$4p\,^2D_2\,(^3P) - 6s\,^2P_2\,(^3P)$
000 *u*	2459,63	40644,22	$4p\,^4D_2\,(^3P) - 6s\,^4P_3\,(^3P)$
00	2447,77	40841,13	$4p\,^2D_2\,(^3P) - 4d\,^2F_3\,(^1D)$
00	2443,24	40916,85	$4p\,^2P_1\,(^3P) - 6s\,^2P_1\,(^3P)$
00	2441,33	40948,86	$4p\,^2D_3\,(^3P) - 4d\,^2D_3\,(^1D)$
1	2440,07	40970,00	$4p\,^4D_2\,(^3P) - 6s\,^4P_2\,(^3P)$
2	2430,06	41138,76	$4p\,^4D_3\,(^3P) - 6s\,^4P_3\,(^3P)$
1	2424,70	41229,69	$4p\,^2D_2\,(^3P) - 6s\,^2P_1\,(^3P)$
3	2420,49	41301,39	$4p\,^2D_3\,(^3P) - 6s\,^2P_2\,(^3P)$
2	2414,26	41407,96	$4p\,^2D_3\,(^3P) - 4d\,^2F_4\,(^1D)$?
2	2410,97	41464,46	$4p\,^4D_3\,(^3P) - 6s\,^4P_2\,(^3P)$
3	2404,40	41577,76	$4p\,^4D_4\,(^3P) - 6s\,^4P_3\,(^3P)$
1	2398,39	41681,93	$4p\,^4D_1\,(^3P) - 6s\,^4P_1\,(^3P)$
5	2387,96	41863,98	$4p\,^4D_2\,(^3P) - 6s\,^2P_2\,(^3P)$
5	2383,50	41942,30	$4p\,^4D_2\,(^3P) - 6s\,^4P_1\,(^3P)$
1	2369,28	42194,01	$4p\,^4D_1\,(^3P) - 6s\,^2P_1\,(^3P)$
5	2360,07	42358,65	$4p\,^4D_3\,(^3P) - 6s\,^2P_2\,(^3P)$
2	2354,79	42453,63	$4p\,^4D_2\,(^3P) - 6s\,^2P_1\,(^3P)$

Int.	λ I. Å.	ν_{vac}	Kombination
1	2317,77	43131,64	$4s\ ^2D_3\ (^1D) - 4p\ ^2P_2\ (^1S)$
3	2300,19	43461,26	$4p\ ^4P_2\ (^3P) - 6s\ ^4P_3\ (^3P)$
3	2284,02	43768,92	$4p\ ^4P_3\ (^3P) - 6s\ ^4P_3\ (^3P)$
4	2282,64	43795,37	$3d\ ^2D_3\ (^3P) - 5p\ ^2F_4\ (^1D)$
2	2252,26	44386,06	$3d\ ^2D_2\ (^3P) - 5p\ ^2F_3\ (^1D)$
5	2235,77	44713,39	$3d\ ^2F_3\ (^3P) - 5p\ ^2F_3\ (^1D)$
1	2229,5	44839,13	$3d\ ^2P_2\ (^3P) - 5p\ ^2D_2\ (^3P)$
2 u	2182,74	45799,59	$3d\ ^2P_1\ (^3P) - 5p\ ^2D_2\ (^3P)$?
6	2171,41	46038,54	$3d\ ^2P_2\ (^3P) - 5p\ ^2S_1\ (^3P)$
0	2127,1	46997,46	$3d\ ^2P_1\ (^3P) - 5p\ ^2S_1\ (^3P)$

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. P. Zeeman für seinen wertvollen Rat während der Untersuchung herzlichst danken.

Amsterdam, Phys. Inst. „Physica“ der Universität, 11. Febr. 1930.

Über die Lichtemission einiger Tl-haltiger Alkalihalogenidphosphore.

Von **Wilhelm von Meyeren** in Göttingen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1929.)

Die Arbeit enthält außer den in der Zusammenfassung genannten Tatsachen noch einige orientierende Versuche über die Anregung der Phosphore mit Kathodenstrahlen.

§ 1. Aufgabe: Durch ihre Untersuchungen über lichtelektrische Leitung in Kristallen waren Gudden und Pohl zu der Auffassung gelangt, daß bei den Erscheinungen der Phosphoreszenz die wesentlichen Vorgänge im Mechanismus der Lichtabsorption zu suchen seien. Infolgedessen wurde die Lichtemission der im hiesigen Institut hergestellten Alkalihalogenidphosphore bewußt zurückgestellt.

Inzwischen ist über die Absorptionsspektra dieser Phosphore schon eine recht weitgehende Klarheit geschaffen worden*. Die übersichtlichsten Ergebnisse wurden bei den Tl- und Pb-haltigen Phosphoren gewonnen. Fräulein Dr. Forró** hat kürzlich die teils von Hilsch***, teils von ihr ermittelten Absorptionsspektra der Tl-haltigen Phosphore in einer Tafel zusammengestellt, aus der man den einfachen Bau dieser Spektra und den Einfluß von Anion und Kation des Grundmaterials bequem übersehen kann. Ferner ist es Hilsch und Pohl**** gelungen, die einzelnen Absorptionsbanden dieser Phosphore zu den ultravioletten Dispersionsfrequenzen der benutzten Ionen in Beziehung zu setzen. Für die weitere Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden zu bestimmten Elementarprozessen war die Frage von Wichtigkeit, welcher Bruchteil der eingestrahlten Lichtenergie in Form von Licht durch Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz wieder verausgabt wird.

Als Vorarbeit für diese Untersuchungen mußten jetzt die Emissionsspektra einiger wichtiger Alkalihalogenidphosphore ermittelt werden.

---

* R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927; A. Smakula, ebenda **45**, 1, 1927; H. Lorenz, ebenda **46**, 558, 1928; R. Hilsch und R. W. Pohl, ebenda **48**, 384, 1928; A. M. Mac Mahon, ebenda **52**, 336, 1928; R. Koch und R. W. Pohl: Zur Lichtabsorption in Alkalihalogenidphosphoren, Nachr. d. Ges. d. Wissensch. zu Gött. 1929; M. Forró, ZS. f. Phys. **56**, 235, 1929; **56**, 534, 1929.

** M. Forró, ZS. f. Phys., erscheint demnächst.

*** R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927.

**** R. Hilsch und R. W. Pohl, l. c.

Insbesondere handelte es sich darum, Phosphore herauszufinden, deren Emissionen einfache Verhältnisse aufweisen; denn nur an solchen Phosphoren lassen sich Untersuchungen über den Nutzeffekt von Fluoreszenz und Phosphoreszenz mit Aussicht auf Erfolg in Angriff nehmen.

§ 2. Versuchsanordnung. — Photogramme der Emissionen einiger Tl-haltiger Phosphore. Sämtliche in dieser Arbeit enthaltenen Emissionsspektra wurden photographisch mit Hilfe eines Ultraviolett-Spektrographen bestimmt. Dadurch wurde die Untersuchung auf solche Emissionsbanden beschränkt, deren Maxima bei Wellenlängen $< 430\ m\mu$ liegen. Zur Erregung wurde durchweg monochromatisches Licht benutzt (Doppelmonochromator). Als Lichtquelle dienten entweder eine Quarzquecksilberlampe oder Zn-, Cd- und Al-Funken. Einige wichtigere, technische Einzelheiten sind aus der Fig. 1 zu ersehen. Die Phosphore wurden in Form einheitlicher Einkristalle untersucht. Zwei zueinander senkrechte Spaltflächen eines solchen Einkristalles wurden eben poliert. Durch die eine Spaltfläche fiel das erregende Licht in den Kristall, durch die andere das Emissionslicht in den Spalt des Spektrographen. Hierdurch wurde eine gleichmäßig auf die Oberfläche des Phosphors verteilte Emission gewährleistet. Für Untersuchungen bei höherer Temperatur wurde der Phosphor auf ein elektrisch geheiztes Nickelblech vor den Spalt des Spektrographen gesetzt. Zur Bestimmung der Emissionen bei tiefen Temperaturen befand sich der Kristall in einem mit flüssigem Sauerstoff gekühlten Kupfertopf (siehe H. Lorenz, ZS. f. Phys. **46**, 558, 1928), der durch eine rotierende Quecksilberpumpe evakuiert wurde.

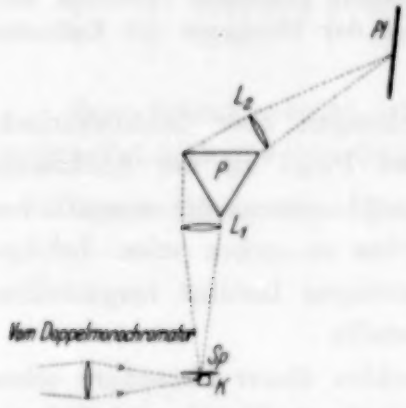


Fig. 1.
K: Kristall ($10 \times 5 \times 5\ mm^3$).
Sp: Spalt des Spektrographen (0,1 bis 0,15 mm breit).
L_1, L_2: Quarzlinsen ($f = 20$ cm).
P: Steinsalzprisma (Brechender Winkel $= 60^0$).
Pl: Photographische Platte.

Bei der Absorption des Lichtes in der jeweils langwelligsten Absorptionsbande zeigen die Phosphore lediglich eine Fluoreszenz und keine Phosphoreszenz. Fig. 2 zeigt die Fluoreszenzemissionen etlicher Tl-haltiger Phosphore bei Zimmertemperatur. Die Expositionszeiten variierten zwischen einer halben und einer Stunde. Als Vergleich diente das Hg-Bogenspektrum. Neben jeder dieser Aufnahmen wurde eine Kontrollaufnahme gleicher Expositionsdauer mit dem reinen Tl-freien Grundmaterial aufgenommen. Sämtliche Kontrollaufnahmen zeigten bei Zimmertemperatur

keine Emission, so daß der Abdruck dieser Vergleichsaufnahmen überflüssig ist. Weiterhin wurde festgestellt, daß unter den gewählten Expositionsbedingungen jede Emission ausblieb, falls man erregendes Licht außerhalb der Absorptionsbanden benutzte.

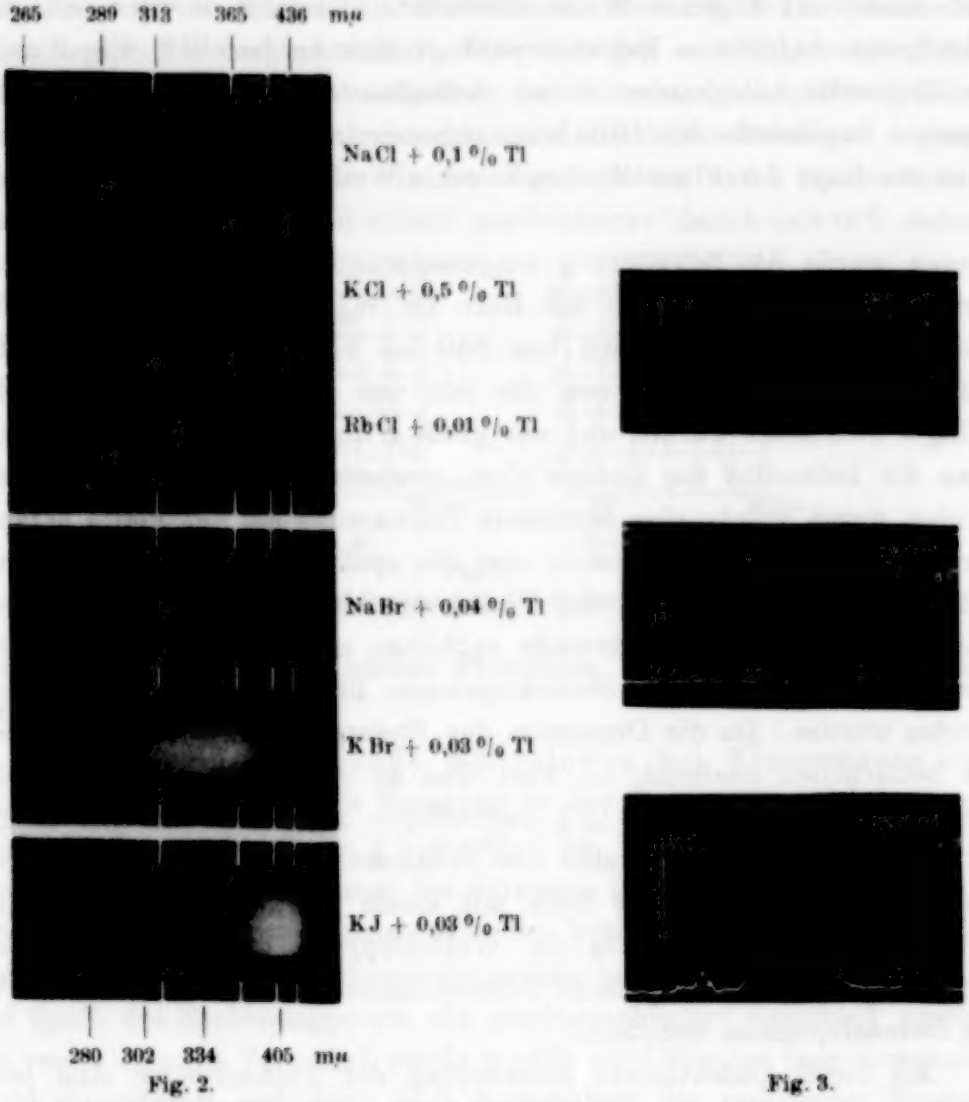


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. Fluoreszenzemissionen einiger Phosphore bei Zimmertemperatur. Die Konzentrationsangaben bedeuten hier wie in allen übrigen Figuren dieser Arbeit Gewichtsprozente Metall im Schmelzfluß.

Fig. 3. Registrierphotogramme dreier Fluoreszenzspektren bei — 183°. Links ist die zur Anregung benutzte und durch Streuung in den Spektrographen gelangte Hg-Linie 254 mμ zu sehen. Ferner sind die für die Ausmessung der Photogramme nachträglich eingezeichneten Hilfspunkte erkennbar.

§ 3. Auswertung der Photogramme. Nach der in § 2 beschriebenen Weise sind zunächst Fluoreszenzphotogramme einer großen Anzahl verschiedener phosphoreszierender Alkalihalogenidkristalle aufgenommen worden. Diese Photogramme haben zur vorläufigen Orientierung

erhebliche Dienste geleistet. Sie enthalten jedoch noch sämtliche durch die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der photographischen Platte, durch ihre Gradation und durch die Dispersion des Spektrographen bedingten Fehler. Diese Fehler wurden für die genaue Auswertung der Aufnahmen auf folgende Weise eliminiert: Zunächst wurden von den wichtigsten Aufnahmen Registrierphotogramme hergestellt*. Fig. 3 zeigt die Registrierphotogramme dreier Aufnahmen bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs. Mit Hilfe eines registrierten Hg-Vergleichsspektrums kann die Lage der Fluoreszenzemission in Wellenlängen genau angegeben werden. Für eine Anzahl verschiedener Stellen der registrierten Emissionskurven wurde die Schwärzung ausgemessen. Für die benutzte Plattensorte (Herzog-Ortho-Isodux) hat Herr Dr. Witte Gradationskurven für den gesamten Spektralbereich von 250 bis 550 $m\mu$ aufgenommen. Mit Hilfe dieser Gradationskurven, die mir von Herrn Dr. Witte bereitwilligst überlassen wurden und mir große Dienste geleistet haben, konnte dann die Intensität des Lichtes einer gewissen Wellenlänge λ ermittelt werden, durch welche eine bestimmte Schwärzung auf der Platte hervorgerufen wird. Hierdurch konnte also die spektrale Empfindlichkeitsverteilung und die Gradation der Platte eliminiert werden. Die auf diese Weise ermittelten Intensitätswerte enthalten aber noch die Fehler, die durch die Dispersion des Steinsalzprismas im Spektrographen hervorgerufen werden. Da die Dispersion des Steinsalzes nach kurzen Wellen hin beträchtlich zunimmt, so wird eine an der Stelle λ auf ein sehr kleines Wellenlängengebiet $\Delta\lambda$ auftreffende Intensität auf eine Breite Δl auseinandergezogen. Es sind also sämtliche aus den Gradationskurven ermittelten Intensitätswerte noch mit einem Faktor $\Delta l/\Delta\lambda$ zu multiplizieren, der eine Funktion der Wellenlänge λ ist. Diese Funktion $\Delta l/\Delta\lambda$ wurde durch graphische Differentiation aus der Dispersionskurve des Steinsalzprismas ermittelt.

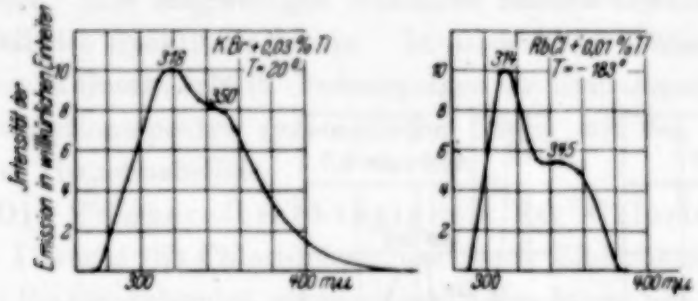
Mit dieser quantitativen Auswertung der Photogramme sind jetzt sämtliche in den folgenden Paragraphen mitgeteilten Ergebnisse über die Emissionen der Phosphore gewonnen worden.

§ 4. Gleiche Fluoreszenzemissionen für verschiedene Erregungsbanden. Zur Erregung der in Fig. 2 dargestellten Photogramme

---

* Herr Prof. Dr. Kienle gestattete mir liebenswürdigerweise die Benutzung des Hansenschen Registrierphotometers der hiesigen Universitäts-Sternwarte. Hierfür und für die freundliche Unterstützung bei der Aufnahme der Registrierphotogramme möchte ich Herrn Prof. Kienle an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank sagen.

waren, wie erwähnt, die jeweils langwelligen Absorptionsbanden der Phosphore benutzt worden. Man kann jedoch ebensogut die Fluoreszenz mit Hilfe der kurzwelligen Absorptionsbande erregen. Die Fluoreszenzemissionsspektra stimmen für beide Banden weitgehend überein. Als Beispiele sind in Fig. 4 die Emissionen eines K Br-Phosphors bei Zimmertemperatur und eines Rb Br-Phosphors bei — 183° gezeigt. Beide Phosphore haben zwei nicht aufgelöste Emissionsbanden im ultravioletten Spektralgebiet. Diese Emissionsspektra sind mit der kurzwelligen Absorptionsbande gewonnen worden. In den Fig. 8 (Mitte) und 7 (unten rechts)



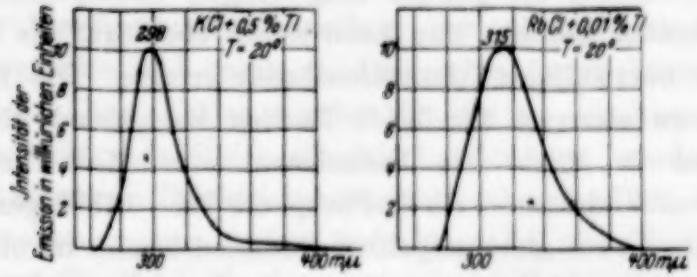
Kristall Nr. 61. Kristall Nr. 53.

Fig. 4.
Fluoreszenzemissionen bei Erregung in der kurzwelligen Absorptionsbande.

sind die Emissionen der gleichen Phosphore bei langwelliger Erregung dargestellt.

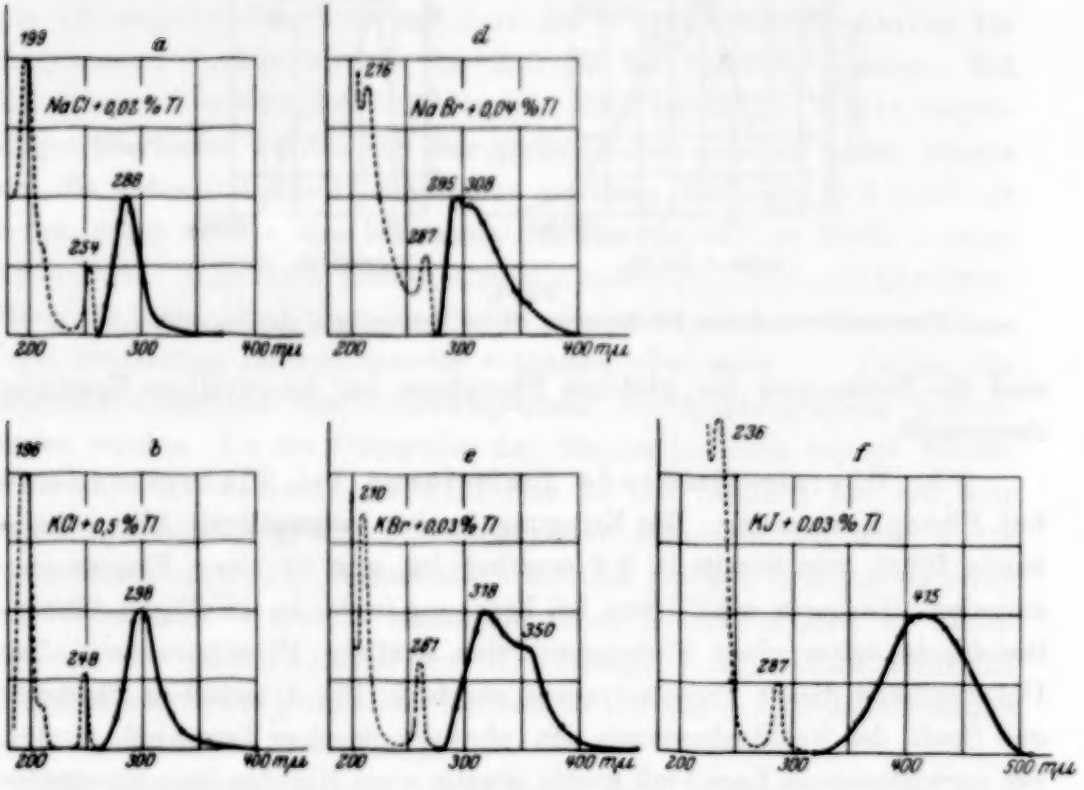
§ 5. Übereinstimmende Emissionen bei Fluoreszenz und bei Phosphoreszenz. Die Erregung in der langwelligen Absorptionsbande führt, wie bereits in § 2 erwähnt ist, nur zu einer Fluoreszenzemission. Hingegen erhält man bei Erregung in der kurzwelligen Absorptionsbande neben einer Fluoreszenz eine kräftige Phosphoreszenz. Zur Untersuchung dieser Phosphoreszenz wurde in Fig. 1 zwischen Phosphor und Spalt des Spektralapparats ein photographischer Verschluß gesetzt. Bei verschlossenem Verschluß wurde jeweils zwei Minuten lang erregendes Licht eingestrahlt und dann nach Ausschalten des erregenden Funkens das Phosphoreszenzlicht drei Minuten lang photographiert. Der ganze Versuch dauerte etwa $1^1/_2$ Stunden. Als Beispiel bringt Fig. 5 die Ergebnisse für einen K Cl- und einen Rb Cl-Phosphor bei Zimmertemperatur. Ein Vergleich mit den Fluoreszenzspektren in Fig. 6 zeigt die weitgehende Übereinstimmung zwischen den Phosphoreszenz- und den Fluoreszenzemissionen der Phosphore.

§ 6. Die Emissionsverteilung einiger wichtiger Phosphore bei Zimmertemperatur. Die in Fig. 2 dargestellten Photogramme



Kristall Nr. 1120. Kristall Nr. 53.

Fig. 5.
Phosphoreszenzspektra eines K Cl- und eines Rb Cl-Phosphors.



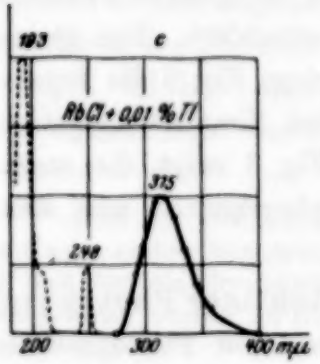


Fig. 6.

Emissionsspektra der Tl-haltigen Phosphore bei Zimmertemperatur. Als Ordinate ist die Absorptionskonstante in mm^{-1} bzw. die Intensität der Fluoreszenzemission in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

a) Kristall Nr. 43,
b) Kristall Nr. 1120,
c) Kristall Nr 53,
d) Kristall Nr. 1065,
e) Kristall Nr. 61,
f) Kristall Nr. 63.

haben, wie erwähnt, nur orientierenden Wert. Nach Elimination der von der photographischen Platte und von der Dispersion des Steinsalzprismas herrührenden Fehler ergibt sich ein wesentlich anderes Bild. In der Fig. 6 ist die wahre Emissionsverteilung einiger Tl-haltiger Phosphore dargestellt. Es sind zugleich punktiert die Absorptionsspektren der Phosphore nach der Dissertation von Hilsch* eingetragen. Sämtliche Emissionen sind mit der langwelligen Absorptionsbande erregt, es liegen also Fluoreszenzspektra vor. Bei den Chlorid- und Bromidphosphoren liegen die bisher beobachteten Emissionsbanden sämtlich im ultravioletten Spektralgebiet. Ihre langwelligen Ausläufer reichen zuweilen bis in den violetten Teil des Spektrums hinein. In allen diesen Fällen findet man das Stokessche Gesetz erfüllt. Ferner zeigen die Emissionsspektra ebenso wie die Absorptionsspektra systematische Gänge mit den Anionen und Kationen des Grundmaterials.

§ 7. Die Temperaturabhängigkeit der Chloridphosphore. In der Fig. 1 waren die Chloridphosphore durch Einfachheit und geringe Breite ihrer Emissionsbanden ausgezeichnet. Man kennt nun aber aus den Untersuchungen der Sulfidphosphore den erheblichen Einfluß der Temperatur auf Intensität und Lage der Emissionsbanden. Aus diesem Grunde wurden die Chloridphosphore bei drei verschiedenen Temperaturen untersucht, bei + 150°, bei Zimmertemperatur und bei — 183°. Die Ergebnisse sind graphisch in der Fig. 7 zusammengestellt. Man sieht, daß die Na Cl- und die K Cl-Phosphore in dem ganzen Temperaturintervall von — 183° bis + 150° eine einheitliche Emissionsbande behalten. Es zeigen sich lediglich Änderungen der Halbwertsbreite und geringfügige Verschiebungen des Bandenmaximums mit der Temperatur.

Von irgendwelchen Aufspaltungen der Banden, wie sie Tanaka** bei visuellen Untersuchungen an Sulfidphosphoren beobachtet hat, konnte trotz aufmerksamen Suchens nie etwas bemerkt werden.

§ 8. Die Temperaturabhängigkeit der Bromid- und Jodidphosphore. Bei den Chloridphosphoren zeigte die Emission nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Ganz anders verhält es sich bei den Bromidphosphoren. Wie aus Fig. 8 ersichtlich ist, sind ihre Emissionen bei Zimmertemperatur nichtaufgelöste Doppelbanden. Bei — 183° ist die Aufspaltung dieser Banden sehr erheblich geworden. Bei + 150° geht die Aufspaltung stark zurück, so daß beim K Br-Phosphor beide

* R. Hilsch, l. c.

** E. L. Nichols, H. L. Howes, D. T. Wilber: Cathodo-Luminiscence and the Luminiscence of incandescent Solids, S. 42.

Banden bereits zu einer verschmolzen sind. Dafür tritt eine neue kurzwelligere auf. In der Fig. 8 sind diese Verhältnisse übersichtlich zusammengestellt.

Der KJ-Phosphor hat eine breite, nicht aufgelöste Emissionsbande. Bemerkenswert ist, daß hier die Temperaturverschiebung des Bandenmaximums im entgegengesetzten Sinne erfolgt als bei den Chlorid- und Bromidphosphoren.

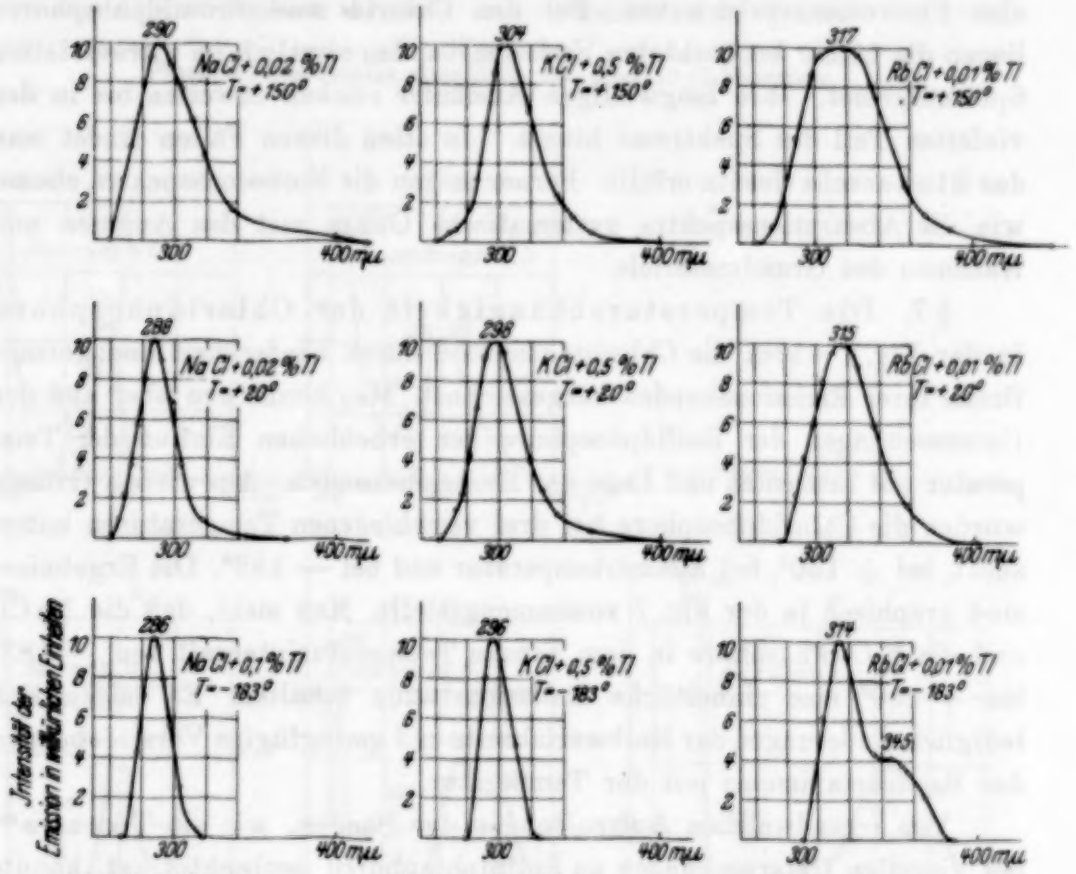
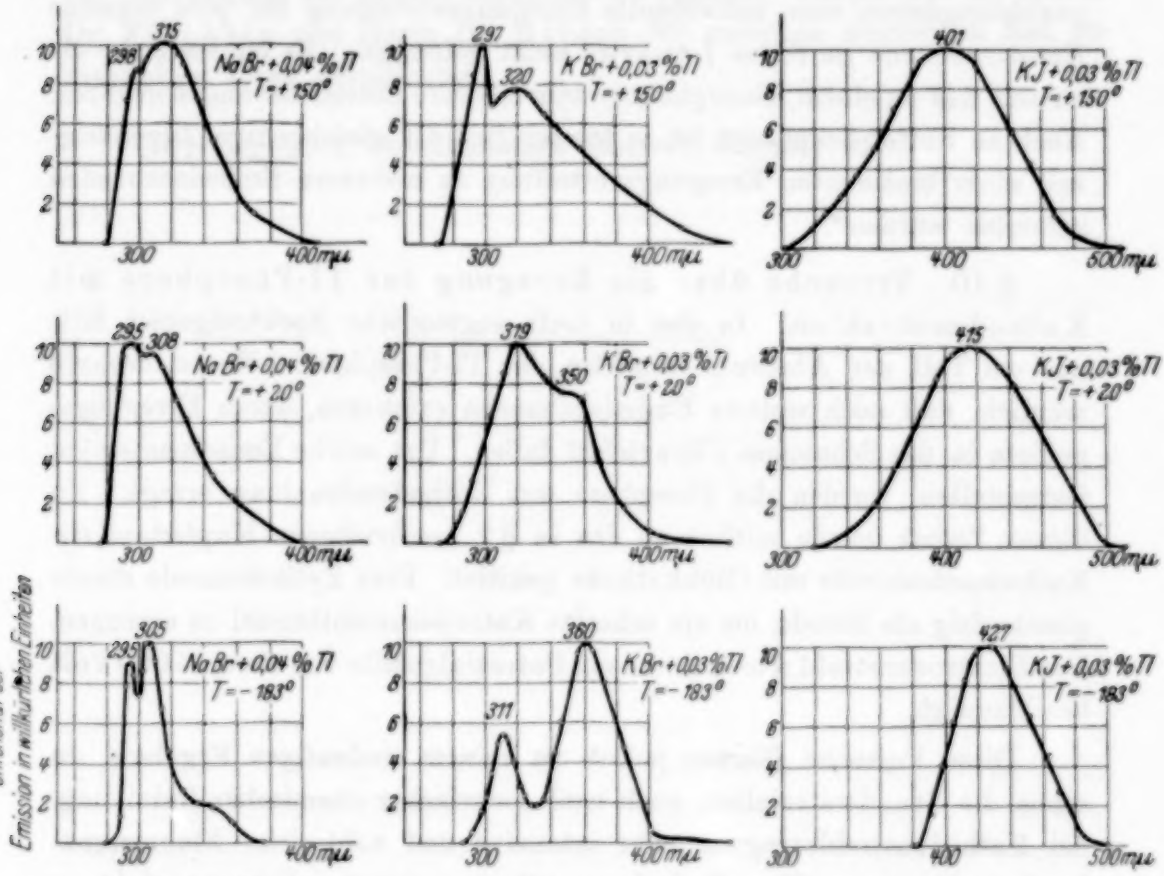


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit der Emissionen der Chloridphosphore.

Bei allen Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Emissionen wurden stets Kontrollaufnahmen von den benutzten Grundmaterialien unter gleichen Expositionsbedingungen aufgenommen. Auf allen Kontrollaufnahmen zeigte sich bei tiefen Temperaturen eine sehr schwache, blaugrüne Emission. Sie rührt wahrscheinlich von geringen, nicht zu beseitigenden Verunreinigungen des Grundmaterials her. Diese Emission war jedoch bei allen Untersuchungen nicht störend, da sie nur schwach ist und außerdem viel langwelliger liegt als die Fluoreszenzemission.

§ 9. Über die Zuordnung der einzelnen Emissionsbanden zu bestimmten Absorptionsbanden. Die zum Teil nicht unerheblichen Veränderungen der Emissionsbanden mit der Temperatur führen nun zu der Frage, ob diese Veränderungen auf einer Temperaturabhängigkeit des Emissionsmechanismus oder auf einer solchen des Absorptionsmechanismus beruhen. Mac Mahon* und Frl. Forró** haben ja tatsächlich eine mitunter sehr starke Änderung des Absorptionsspektrums mit der Temperatur gefunden. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß



Krist. Nr. 1065. Krist. Nr. 61. Krist. Nr. 63.

Fig. 8. Temperaturabhängigkeit der Emissionen der Bromid- und Jodidphosphore.

die Veränderungen der Emission durch eine Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums bedingt sind, derart, daß jeder Emissionsbande ein bestimmtes Erregungsgebiet zugeordnet ist, dessen Lage von der Temperatur abhängt. Nach Lorenz*** ist nun aber gerade das Absorptionsspektrum des KBr-Phosphors nur wenig temperaturabhängig, während sich das

* Mac Mahon, l. c.
** M. Forró, l. c.
*** H. Lorenz, l. c.

Emissionsspektrum sehr stark mit der Temperatur ändert. Daraus ist zu schließen, daß der Emissionsmechanismus mit der Temperatur verändert wird. Ein weiteres, scharfes Argument für diesen Schluß ist die Tatsache, daß die teilweise sehr stark temperaturveränderlichen Emissionen sämtlicher Tl-Phosphore auch bei Erregung mit der langwelligen Absorptionsbande auftreten. Es ist aber bei noch keinem Tl-Phosphor beobachtet worden, daß die langwellige Absorptionsbande eine wesentliche Temperaturabhängigkeit, z. B. eine Aufspaltung, zeigt. Somit ist bei den Alkalihalogenidphosphoren eine individuelle Erregungsverteilung für jede einzelne Emissionsbande im Sinne Lenards nicht gefunden. Es ist vielmehr erwiesen, daß zu einem Absorptionssystem mehrere Emissionsbanden gehören. Auch an Sulfidphosphoren ist in letzter Zeit die gleichzeitige Zugehörigkeit einer bestimmten Erregungsverteilung zu mehreren Emissionsbanden gefunden worden*.

§ 10. Versuche über die Erregung der Tl-Phosphore mit Kathodenstrahlen. In das in Luft zugängliche Spektralgebiet fällt nur ein Teil der Absorptionsspektra der Tl-Phosphore. Es ist deshalb möglich, daß noch weitere Emissionsbanden existieren, deren Erregungsgebiete in das Schumann-Ultraviolett fallen. Um solche Emissionsbanden festzustellen, wurden die Phosphore mit Kathodenstrahlung erregt. Zu diesem Zweck wurde seitlich an den in § 2 beschriebenen Kupfertopf ein Kathodenstrahlrohr mit Glühkathode gekittet. Eine Zylinderanode diente gleichzeitig als Blende, um ein scharfes Kathodenstrahlbündel zu erzeugen. Der Elektronenstrahl wurde durch ein Potentialgefälle von etwa 15000 Volt beschleunigt.

Diese Versuche führten jedoch zu keinem eindeutigen Ergebnis, da schon die Grundmaterialien, auch nach mehrfacher chemischer Reinigung, bei Kathodenstrahlerregung sehr intensive und zahlreiche Fluoreszenzbanden aufweisen. Diese Emissionen rühren wahrscheinlich von nicht zu beseitigenden Verunreinigungen her, deren Absorption in das Schumanngebiet fällt.

§ 11. Zusammenfassung. Es wird die Emissionsverteilung etlicher Tl-haltiger Alkalihalogenidphosphore auf photographisch-photometrischem Wege ermittelt. Zur Erregung wird monochromatisches Licht benutzt. Es werden nun Emissionsbanden untersucht, deren Maxima bei Wellenlängen $< 430\,m\mu$ liegen.

---

* O. Schellenbach, Ann. d. Phys. **87**, 677, 1928.

Die Emission ist für Fluoreszenz und Phosphoreszenz identisch. Auch ist sie von der Wahl der benutzten Erregungsbande unabhängig.

Die einfachste Emissionsverteilung ergibt sich bei den NaCl- und KCl-Phosphoren. Sie zeigen in dem ganzen Temperaturbereich von -183^0 bis $+150^0$ nur eine einheitliche Emissionsbande.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Professor Pohl, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, für die Förderung und Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit herzlichst zu danken. Ebenso bin ich Herrn Dr. Flechsig und Herrn Dr. Hilsch für manchen wertvollen Rat zu herzlichem Dank verpflichtet.

Göttingen, 1. Physikalisches Institut, August 1929.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Über die Ionisierungsspannung von CN- und C_2-Molekülen.

Von **H. Kallmann** und **B. Rosen** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 6. Dezember 1929.)

Die selektive Ionenabsorption wird zur Bestimmung der Ionisierungsspannung experimentell schwer zugänglicher Moleküle benutzt. Für CN und C_2 ergibt sich eine Ionisierungsspannung von etwa 14 bzw. 12 Volt.

Anschließend an eine frühere Arbeit von Kallmann und Dorsch* und an unsere Untersuchungen der Umladungserscheinungen beim Ionenstoß** haben wir versucht, die Ionisierungsspannung von chemisch nicht bekannten oder experimentell bisher nicht zugänglichen Molekülen angenähert zu bestimmen. Wegen der Apparatur und der experimentellen Bedingungen müssen wir auf unsere frühere Arbeit** verweisen.

Es wurde von Kallmann und Dorsch gezeigt, daß beim Stoß langsamer Ionen in Dicyan die Ionen C^+, C_2^+, CN^+ und $(CN)_2^+$ entstehen und daß die Primärintensitäten dieser Ionen sich wie

$$C^+ : C_2^+ : CN^+ : (CN)_2^+ = 1{,}5 : 1 : 2 : 12$$

verhalten.

Diese Intensitätsangaben beziehen sich auf kleine Drucke sowohl im Ionisierungsraum selbst wie auch in den übrigen von Ionen durchlaufenen Teilen der Apparatur (weiter kurz als Absorptionsraum bezeichnet). Bei gleichbleibenden Drucken im Ionisierungsraum und Variationen des Druckes im Absorptionsraum erfahren die Ionen Umladungen, und zwar werden diejenigen Ionen durch Umladung besonders geschwächt, deren Ionisierungsarbeit derjenigen des im Absorptionsraum befindlichen Gases annähernd gleich ist. Für die ausführliche Beschreibung und Deutung derartiger Prozesse müssen wir ebenfalls auf die zitierte Arbeit verweisen.

Durch Füllung des Absorptionsraumes mit verschiedenen Gasen von bekannter Ionisierungsarbeit haben wir die Möglichkeit, die einzelnen Ionen selektiv stark absorbieren zu lassen und somit auch die ungefähre Lage der unbekannten Ionisierungsarbeiten der entsprechenden Moleküle festzustellen, da nur dann stark Absorption eintritt, wenn die Ionisierungs-

* ZS. f. Phys. **60**, 376, 1930.

** Im Druck.

arbeit des untersuchten Gebildes gleich der Ionisierungsarbeit des absorbierenden Gases ist. Vgl. die theoretischen Ausführungen in unserer oben zitierten Arbeit.

Im vorliegenden Falle hat uns die Bestimmung der bisher unbekannten Ionisierungsspannungen der Moleküle CN und C_2 besonders interessiert*.

In der Arbeit von Kallmann und Dorsch wurde bereits vermutet, daß diese Ionisierungsarbeiten für CN etwa 14 und für C_2 etwa 12 Volt betragen. Doch war der Schluß, der zu diesem Ergebnis führte, ein indirekter, und die Werte könnten um einige Volt von den angegebenen abweichen, da man nicht weiß, ob bei den dort betrachteten Ionisationsprozessen nicht auch Kernschwingungen mit angeregt werden. Außerdem wäre es denkbar, daß bei der Entstehungsenergie von 17 Volt nicht der Prozeß $(CN)_2 \rightarrow C_2^+ + N_2$ vor sich geht, sondern $(CN)_2 \rightarrow C_2^+ + 2N$. Im letzteren Falle wäre die Ionisierungsspannung C_2 etwa 9 Volt kleiner anzunehmen.

Um die Ionisierungsarbeit festzustellen und zu entscheiden, welcher Prozeß stattfindet, haben wir die Absorption der aus Dicyan durch Elektronenstoß gebildeten Ionen in verschiedenen Gasen untersucht Werden sie von einem Gase absorbiert, so hat man anzunehmen, daß die Ionisierungsarbeit dieser untersuchten Moleküle gleich oder größer als die des absorbierenden Gases ist. Im Absorptionsraum haben wir nun der Reihe nach Argon, Dicyan selbst, Sauerstoff und Ammoniak hineinströmen lassen und das gesamte Massenspektrum jedesmal durchgemessen. Die Drucke in der Ionisationskammer waren stets so gering, daß dort keine Störungen vorkommen konnten. Die Bedingungen in der Ionisationskammer waren während der Messung stets konstant gehalten; wegen der Enge des die Ionisationskammer von dem Absorptionsraum trennenden Spaltes könnten dort höchstens 10 % des Absorptionsgases eindringen, und somit sind auch die Messungen bei verschiedenen Absorptionsgasen miteinander vergleichbar. Außerdem haben wir diese Versuche auch in Gemischen von Dicyan und den genannten Gasen ausgeführt.

Die Ergebnisse der Messung sind in den Tabellen 1 und 2 eingetragen. Zu diesen Tabellen ist folgendes zu bemerken.

Zunächst haben wir festgestellt, daß von den untersuchten Gasen Argon am wenigsten die relative Intensität der Ionen beeinflußte. Das war von vornherein zu erwarten, weil die Ionisierungsarbeit des Argons

* Über frühere Versuche, die Ionisierungsenergie von C_2 zu bestimmen, siehe Bonhöffer und Haber, ZS. f. phys. Chem. **137**, 263, 1928; Haber, Sitzungsber. 1929, S. 162; G. Herzberg, ZS. f. Phys. **57**, 601, 1929.

(15,5 Volt) sicher höher sein dürfte als diejenige aller in Dicyan auftretenden Ionen.

Daraufhin ließen wir in den Ionisationsraum ein Gemisch, das aus Dicyan und Argon im Verhältnis 1 : 10 bestand, strömen, und fanden, daß die Intensitäten der Ionen auch bei höheren Drucken im Verhältnis

$$C^+ : C_2^+ : CN^+ : (CN)_2^+ = 1{,}5 : 1 : 2 : 12$$

stehen, also im selben Verhältnis wie bei kleinen Drucken des reinen Dicyans. Der Partialdruck des $(CN)_2$ war auch bei dem Versuch mit großem Gesamtdruck immer noch sehr klein. Der Versuch zeigt, daß die Ionen, die durch Elektronenstoß in $(CN)_2$ entstehen, in Argon nur sehr wenig umladen.

Weiter wurde der Druck des Dicyans im Ionisationsraum unter Konstanthaltung des Druckes im Absorptionsraum erhöht.

Bei verschwindend kleinen Drucken im Absorptionsraum waren dann die Verhältnisse der Ionen 1,5 : 1 : 1 : 12, der Einfluß der Druckerhöhung in der Ionisationskammer besteht also lediglich in der Abschwächung der CN^+-Ionenintensität. Dies erklärt sich folgendermaßen. Die Umladung der $(CN)_2^+$-Ionen in den Ionisationsraum kann keinen Einfluß auf die relativen Intensitäten haben, denn es entsteht als Folge einer Umladung wieder ein $(CN)_2$-Ion, das zur Platte hin beschleunigt wird und somit zur Messung gelangt. C_2^+ und C^+ haben eine merklich niedrigere Ionisierungsspannung als die des Dicyans, und ihre Ionen können daher in $(CN)_2$ gar nicht umladen. Die Schwächung der relativen Intensität von CN^+-Ionen möchten wir daher mit einer Umladung von CN^+-Ionen im Ionisationsraum nach dem Schema $CN^+ + (CN)_2 \rightarrow CN + (CN)_2^+$ erklären; dies ist aber nur möglich, wenn die Ionisierungsarbeit von CN gleich oder etwas größer als die des $(CN)_2$ ist. Wir werden sehen, daß dies auch auf andere Weise bestätigt wird.

Wir haben nun die Abschwächungen der Ionenintensitäten bei Vergrößerung des Dicyandruckes im Absorptionsraum von $5 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ mm (bei gleichbleibenden Drucken im Ionisationsraum) gemessen, sie sind in der Tabelle 1 angegeben; in derselben Tabelle sind auch die Abschwächungen der Ionenintensität bei der entsprechenden Druckvariation bei Sauerstoffüllung im Absorptionsraum eingetragen.

Aus dieser Tabelle kann man folgendes entnehmen: C^+ ladet in keinem von beiden Gasen um, was verständlich ist, weil die Ionisierungsspannung des C-Atoms 11,2 Volt beträgt, diejenige des Dicyans und des Sauerstoffs aber beide in der Nähe von 13,5 Volt liegen. Die Resultate, die in der

Tabelle 1 eingetragen sind, sind am besten dadurch zu erklären, daß die Ionisierungsspannungen in der Reihenfolge C, C_2, O_2, $(CN)_2$, CN ansteigen. Also folgt auch aus der Absorptionsmessung, daß J_{CN} etwas oberhalb $J_{(CN)_2}$ liegen dürfte.

Tabelle 1*. Umladung in $(CN)_2$ und O_2.

Ionenart	Int. bei $5 \cdot 10^{-4}$ mm Druck im AR / Int. bei $3 \cdot 10^{-3}$ mm Druck im AR	
	$(CN)_2$ im AR	O_2 im AR
C^+	1 : 1	1 : 1
C_2^+ . . .	3 : 1	6 : 1
CN^+ . . .	9 : 1	2,5 : 1
$(CN)_2^+$ . . .	75 : 1	12 : 1

Um diese Schlüsse noch weiter zu erhärten, haben wir die Absorption dieser Ionen in NH_3 gemessen. Die Resultate sind in der Tabelle 2 eingetragen. Diese Resultate bedürfen angesichts der Tatsache, daß die Ionisationsenergie des Ammoniaks in der Nähe von 11 Volt liegt, keiner näheren Erläuterung. Jetzt werden C^+ und C_2^+ am stärksten absorbiert, und zwar C^+ noch etwas stärker als C_2^+.

Tabelle 2*. Umladung in Ammoniak.

Ionenart	Int. bei $3 \cdot 10^{-4}$ mm Druck im AR / Int. bei $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm Druck im AR	Int. bei $3 \cdot 10^{-4}$ mm Druck im AR / Int. bei $3 \cdot 10^{-3}$ mm Druck im AR
C^+	8 : 1	150 : 1
C_2^+	5 : 1	40 : 1
CN^+ . . .	3 : 1	15 : 1
$(CN)_2^+$ . . .	3 : 1	15 : 1

Diese Messungen besagen, daß bei der Neutralisation der C_2^+ bzw. CN^+-Ionen eine Energie von etwa 12 bzw. 14 Volt frei wird, und die Stärke der Absorption zeigt, daß sogar der größte Teil der entstandenen Ionen diesen Energiebetrag bei der Neutralisation abgibt. Es ergibt sich also, daß die auf diese Weise ermittelte Ionisierungsspannung von der aus dem Elektronenstoßverfahren errechneten nicht erheblich verschieden

* Daß die Intensitäten bei verschiedenen Drucken nicht quantitativ miteinander vergleichbar sind, liegt daran, daß die Druckangaben nicht sehr genau sind. Man erkennt dies deutlich aus Tabelle 2. Die Schwächung bei hohem Druck ist durchweg stärker, als man nach der Messung bei niederem Druck erwarten sollte. Die Werte lassen sich erklären, wenn der Druck nicht $3 \cdot 10^{-3}$, sondern etwas höher war.

ist. Daraus kann man in leicht verständlicher Weise folgende Schlüsse ziehen: Die Bildung der C_2^+- bzw. CN^+-Ionen geht nicht nach den an sich möglichen Prozessen $(CN)_2 \rightarrow C_2^+ + 2N$ bzw. $(CN)_2 \rightarrow CN^+ + 2C$, sondern nach dem Schema $(CN)_2 \rightarrow C_2^+ + C_2$ bzw. $(CN)_2 \rightarrow CN^+ + C_2$ vor sich. Bei dem Elementarprozeß wird auf die entstandenenen Ionen und neutralen Gebilde nur wenig kinetische Energie übertragen (Größenordnung etwa 1 Volt, wahrscheinlich weniger); die neutralen Moleküle werden kernschwingungs- und elektronenmäßig nur wenig angeregt. Daraus darf man wohl weiter folgern, daß auch die Molekülionen zumindestens kernschwingungsmäßig nur wenig angeregt werden. Über eine etwaige elektronenmäßige Anregung der Ionen kann man aber aus diesen Messungen keine direkten Schlüsse ziehen. Da aber aus allen bisherigen Messungen folgt, daß die gebildeten Ionen meistens unangeregt sind, möchten wir auch hier vermuten, daß es sich um unangeregte C_2^+- und CN^+-Ionen handelt.

Als Endergebnis dieser Messungen möchten wir für die Ionisierungsspannungen der untersuchten Moleküle und Atome folgende Reihenfolge angeben: J_{NH_3}, J_C, J_{C_2}, J_{O_2}, $J_{(CN)_2}$, J_{CN}, J_A. Da die Werte für A und C optisch sehr genau bekannt sind, kann man diese Resultate in Form einer Ungleichung folgendermaßen darstellen:

$$J_{NH_3} < 11{,}2 < J_{C_2} < J_{O_2} < J_{(CN)_2} < J_{CN} < 15{,}5.$$

Als $J_{(CN)_2}$ haben wir in unserer Arbeit 13,5 Volt angegeben, für J_{O_2} geben Hogness und Lunn* ebenfalls 13,5 Volt an. Die von uns festgestellte Umladung des O^+ (Ionisierungsspannung 13,5 Volt) in O_2 zeigt aber, daß die Ionisierungsspannung des letzten Moleküls wahrscheinlich etwas kleiner ist und bestätigt somit auf anderem Wege die oben ausgeführte Reihenfolge der Ionisierungsspannungen.

Wir können somit zusammenfassend behaupten, daß die früher bereits vermuteten Werte 14 bzw. 12 Volt für die Ionisierungsspannungen des CN- bzw. des C_2-Moleküls** im wesentlichen richtig sein dürften und daß als Elementarprozeß bei der Ionenbildung von C_2 tatsächlich die Reaktion $(CN)_2 \rightarrow C_2^+ + N_2$ anzunehmen ist. Als Nebenresultat folgt noch, daß die Ionisierungsarbeit des O_2-Moleküls etwas unterhalb von 13,5 Volt liegt.

---

* T. R. Hogness und E. G. Lunn, Phys. Rev. **27**, 732, 1926.

** In Übereinstimmung mit den Voruntersuchungen von Herzberg l. c.

Man kann die hier benutzte Schlußweise auch noch auf die Fälle anwenden, in denen die Ionisierungsspannung der entstandenen Ionen anderweitig genau bekannt ist; aber direkt aus dem bisherigen Elektronenstoßverfahren nicht zu ermitteln ist. Aus dem Vergleich der bekannten Ionisierungsspannung, mit der durch Absorption gemessenen kann man auf einen etwaigen Anregungszustand der Ionen schließen. Wendet man diese Überlegung auf die von uns gefundene C^+- und N^+-Ionenbildung an, so ergibt sich, daß zumindest ein erheblicher Teil dieser Ionen unangeregt sein muß; denn die durch Absorption bestimmte Ionisierungsspannung stimmt mit der anders bekannten qualitativ überein.

Zeemaneffekt der Quadrupollinien.

Von **A. Rubinowicz** in Lemberg.

(Eingegangen am 8. Februar 1930.)

Im folgenden werden für den Zeemaneffekt der Quadrupollinien die Intensitäts- und Polarisationsverhältnisse im Aufspaltungsbilde angegeben. Es wird gezeigt, daß beim longitudinalen Zeemaneffekt der Quadrupollinien Lage und Polarisation der Aufspaltungskomponenten die gleichen sind, wie bei den Dipollinien, bei transversaler Beobachtung jedoch die Komponenten, die $\Delta m = \pm 1$ entsprechen, als π-, und die $\Delta m = \pm 2$ entsprechenden als σ-Komponenten erscheinen. Die zu $\Delta m = 0$ gehörigen Komponenten fehlen in beiden Fällen und sind nur bei schiefer Blickrichtung als π-Komponenten sichtbar. Ferner werden die Intensitäten der einzelnen Komponenten angegeben und es wird gezeigt, daß hier analoge Summensätze, wie bei den Dipollinien bestehen. Diese Ergebnisse werden auf den „normalen" Zeemaneffekt der Quadrupollinien angewendet.

Unter den von I. S. Bowen in den Nebelspektren identifizierten Linien finden sich solche, die den für die Dipolstrahlung ungestörter Atome streng gültigen Auswahlregeln widersprechen. Das Auftreten von Linien, bei denen sich die Quantenzahl j um mehr als eine Einheit ändert*, oder von solchen, die der Laporteschen Auswahlregel** widersprechen, muß daher durch eine Multipol-, also mindestens eine Quadrupolstrahlung bedingt sein. Es läßt sich natürlich von vornherein nicht entscheiden, ob man die Linien, die bei ungestörten Atomen zweifellos Quadrupollinien*** sind, auch unter laboratoriumsmäßigen Bedingungen als solche anzusprechen hat. Eine Entscheidung dieser Frage kann aber wohl der Zeemaneffekt bringen. Auch sonst ist es an der Zeit, die wichtigsten Eigenschaften des Zeemaneffektes von Quadrupollinien anzugeben, da doch diesbezüglich bereits Experimente vorliegen. J. C. McLennan**** und L. A. Sommer† haben ja den longitudinalen Zeemaneffekt der grünen Nordlichtlinie untersucht, die als $^1S_0 \longrightarrow {}^1D_2$-Linie von OI, beim Fehlen äußerer Einwirkungen, einer Quadrupolstrahlung zuzuschreiben ist. Da die Lage der einzelnen Komponenten durch die Landéschen Formeln ohne weiteres festgelegt ist, sollen im folgenden nur ihre Polarisationsverhältnisse und Intensitäten (für schwache Felder) bestimmt werden.

---

* A. Rubinowicz, Sommerfeld-Festschrift, S. 123. Leipzig 1928.

** W. Pauli jr., Naturwissensch. **17**, 257, 1929.

*** Höhere Multipole kommen wegen zu geringer Intensität nicht in Frage.

**** J. C. McLennan, Proc. Roy. Soc. London **120**, 327, 1928; J. C. McLennan, J. H. McLeod und Richard Ruedy, Phil. Mag. **6**, 558, 1928.

† L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **51**, 451, 1928.

§ 1. Polarisation. Die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ einer Quadrupolstrahlung wird in hinreichender Entfernung von der Lichtquelle durch die Projektion $\mathfrak{A}_\perp$ des Vektorpotentials $\mathfrak{A}$ auf die zur Blickrichtung senkrechte Ebene bestimmt*:

$$\mathfrak{E} = -ik\mathfrak{A}_\perp. \tag{1}$$

$\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{A}$ sind hier, wie alle übrigen im folgenden auftretenden, von der Zeit abhängigen Größen, nur bis auf den Zeitfaktor $e^{2\pi i\nu t}$ angegeben. ν bezeichnet dabei die Frequenz der emittierten Strahlung und $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, wo λ ihre Wellenlänge bedeutet.

Bezeichnet man mit $\mathfrak{J}$ den Vektor der elektrischen Stromdichte, mit c die Lichtgeschwindigkeit, mit x_1, y_1, z_1 einen Punkt des Integrationsgebietes, mit $d\tau_1$ das ihm entsprechende Volumenelement, mit x, y, z den Punkt, für den $\mathfrak{A}$ angegeben wird, und schließlich mit $r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$ seine Entfernung von der Lichtquelle, so wird das Vektorpotential einer Quadrupollichtquelle durch

$$\mathfrak{A} = \frac{ik}{c}\frac{e^{-ikr}}{r^2}\int \mathfrak{J}(xx_1 + yy_1 + zz_1)\,d\tau_1$$

bestimmt, wobei die Integration über den ganzen Raum zu erstrecken ist. Führt man zur Abkürzung die Bezeichnungen:

$$B_z^y = \int z_1 \mathfrak{J}_y\, d\tau_1$$

usf. ein, so wird, ausführlich geschrieben:

$$\mathfrak{A} = \frac{ike^{-ikr}}{cr^2}\{\mathfrak{i}(xB_x^x + yB_y^x + zB_z^x) + \mathfrak{j}(xB_x^y + yB_y^y + zB_z^y) + \mathfrak{k}(xB_x^z + yB_y^z + zB_z^z)\}, \tag{2}$$

wo $\mathfrak{i}, \mathfrak{j}, \mathfrak{k}$ die Einheitsvektoren in der x, y, z-Richtung bedeuten.

Die Größen B_x^x, B_y^x usf. lassen sich nun leicht durch die Quadrupolmomente der Ladungsverteilung ausdrücken. Betrachten wir zunächst ein B mit zwei gleichen Indizes, etwa $B_x^x = \int x_1 \mathfrak{J}_x\, d\tau_1$. Bezeichnet div_1 den an den Koordinaten des Integrationsgebietes angreifenden div-Operator, so gilt:

$$\mathrm{div}_1\, x_1^2 \mathfrak{J} = x_1^2\, \mathrm{div}_1\, \mathfrak{J} + 2x_1 \mathfrak{J}_x,$$

und da nach der Kontinuitätsgleichung $\mathrm{div}\,\mathfrak{J} = -2\pi i\nu\varrho = -ikc\varrho$ ist (ϱ = Dichte der Raumladung), so erhält man mit Hilfe des Gaußschen Satzes:

$$B_x^x = \int x_1 \mathfrak{J}_x\, d\tau_1 = \frac{ikc}{2}\int x_1^2 \varrho\, d\tau_1.$$

* Vgl. für das zunächst folgende A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. **53**, 267, 1929.

Für die Größen B mit zwei verschiedenen Indizes folgt zunächst aus

$$\mathrm{div}_1\, x_1 y_1 \mathfrak{Z} = x_1 y_1 \mathrm{div}_1 \mathfrak{Z} + y_1 \mathfrak{Z}_x + x_1 \mathfrak{Z}_y$$

und der Kontinuitätsgleichung die Relation:

$$B_y^x + B_x^y = ikc \int x_1 y_1 \varrho \, d\tau_1.$$

Nun ist aber $B_y^x - B_x^y$ dem Impulsmoment der Stromverteilung proportional und verschwindet in unserem Falle (bei einem Übergang), weil ja die Impulsmomentmatrix eine Diagonalmatrix ist. Es ist also

$$B_y^x = B_x^y = \frac{ikc}{2} \int x_1 y_1 \varrho \, d\tau_1.$$

Führt man zur Abkürzung die Bezeichnung

$$L_{\xi\eta} = -\frac{1}{e} \int \xi_1 \eta_1 \varrho \, d\tau_1 \tag{3}$$

ein, wo e die (positive) Elementarladung und ξ und η irgendwelche in x, y, z linearen Ausdrücke bedeuten, so wird allgemein:

$$B_\eta^\xi = B_\xi^\eta = -\frac{ikce}{2} L_{\xi\eta}. \tag{4}$$

Um nun die Polarisation der bei einer gegebenen Änderung der magnetischen Quantenzahl m auftretenden Strahlung zu ermitteln, muß man L_{xy} usf. durch solche $L_{\xi\eta}$ ausdrücken, die sich bestimmten Übergängen zuordnen lassen. Hat man es mit einem Übergang von dem durch die zeitfreie Eigenfunktion ψ_σ bestimmten Anfangszustand in den durch ψ_{σ_1} charakterisierten Endzustand zu tun, so ist $\varrho = -e\psi_\sigma \tilde{\psi}_{\sigma_1}$, wo $\sim$ die Bildung des konjugiert komplexen Wertes anzeigt. Es wird dann:

$$L_{\xi\eta} = \int \xi_1 \eta_1 \psi_\sigma \tilde{\psi}_{\sigma_1} d\tau_1 = \sum_{\sigma'} \xi_{\sigma'}^{\sigma} \tilde{\eta}_{\sigma_1}^{\sigma'}, \tag{5}$$

wenn wir mit $\xi_{\sigma'}^{\sigma}$, $\eta_{\sigma'}^{\sigma}$ die Elemente der Koordinatenmatrizen von ξ bzw. η, also z. B. $\xi_{\sigma'}^{\sigma} = \int \xi_1 \psi_\sigma \tilde{\psi}_{\sigma'} d\tau_1$ bezeichnen. Will man nun erreichen, daß die einzelnen $L_{\xi\eta}$ bestimmten Änderungen von m entsprechen, so wird man nach (5) für ξ und η solche Linearkombinationen von x, y, z zu wählen haben, daß die in (5) auftretenden $\xi_{\sigma'}^{\sigma}$ und $\eta_{\sigma_1}^{\sigma'}$ bestimmten Änderungen von m zugeordnet sind. Legt man die Richtung des magnetischen Feldes in die Richtung der positiven z-Achse, so sind nach der Theorie des Zeemaneffektes einer Dipolstrahlung solche Linearkombinationen von x, y, z durch

$(x+iy)$, $(x-iy)$ und z gegeben. Durch die entsprechenden $L_{\xi\eta}$ ausgedrückt, erhalten die nach (4) in (2) auftretenden L_{x^2}, L_{xy} usf. die Form:

$$\left.\begin{aligned}
L_{x^2} &= \tfrac{1}{4}\{L_{(x+iy)^2} + L_{(x-iy)^2} + 2L_{(x+iy)(x-iy)}\},\\
L_{y^2} &= -\tfrac{1}{4}\{L_{(x+iy)^2} + L_{(x-iy)^2} - 2L_{(x+iy)(x-iy)}\},\\
L_{z^2} &= L_{z^2},\\
L_{xy} &= \frac{1}{4i}\{L_{(x+iy)^2} - L_{(x-iy)^2}\},\\
L_{xz} &= \tfrac{1}{2}\{L_{z(x+iy)} + L_{z(x-iy)}\},\\
L_{yz} &= \frac{1}{2i}\{L_{z(x+iy)} - L_{z(x-iy)}\}.
\end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Um die Polarisation der Strahlung anzugeben, die den einzelnen Quadrupolmomenten $L_{(x+iy)^2}$ usf. entspricht, errichten wir in dem Punkte P mit den Koordinaten

$$x = r\cos\alpha\cos\varphi, \quad y = r\cos\alpha\sin\varphi, \quad z = r\sin\alpha$$

(r = Radiusvektor, α = Winkel zwischen r und der x, y-Ebene, φ = Azimut, gezählt von der positiven x-Achse) ein durch die Einheitsvektoren $\mathfrak{i}'$, $\mathfrak{j}'$, $\mathfrak{k}'$ festgelegtes Koordinatensystem. $\mathfrak{i}'$ möge dabei in die Richtung des Radiusvektors r fallen, also entgegengesetzt zur positiven Blickrichtung sein, $\mathfrak{j}'$ parallel einem Breiten- und $\mathfrak{k}'$ parallel einem Meridiankreis verlaufen, und zwar so, daß ihre Richtungen wachsenden φ- bzw. α-Werten entsprechen. Es wird dann:

$$\begin{aligned}
\mathfrak{i} &= \mathfrak{i}'\cos\alpha\cos\varphi - \mathfrak{j}'\sin\varphi - \mathfrak{k}'\sin\alpha\cos\varphi,\\
\mathfrak{j} &= \mathfrak{i}'\cos\alpha\sin\varphi + \mathfrak{j}'\cos\varphi - \mathfrak{k}'\sin\alpha\sin\varphi,\\
\mathfrak{k} &= \mathfrak{i}'\sin\alpha + \mathfrak{k}'\cos\alpha.
\end{aligned}$$

$\mathfrak{E}$ ergibt sich aus (1), (2), (4) und (6), wenn man berücksichtigt, daß bei der Bildung von $\mathfrak{A}_\perp$ die $\mathfrak{i}'$-Komponenten wegfallen, zu:

$$\begin{aligned}
\mathfrak{E} = -e\frac{k^3}{4}\frac{e^{-ikr}}{r}\Big\{ & L_{(x+iy)^2}\frac{e^{-2i\varphi}}{2}\Big(\mathfrak{j}'\cos\alpha - i\mathfrak{k}'\frac{\sin 2\alpha}{2}\Big) + L_{(x-iy)^2}\frac{e^{2i\varphi}}{2}\Big(-\mathfrak{j}'\cos\alpha - i\mathfrak{k}'\frac{\sin 2\alpha}{2}\Big)\\
& + L_{z(x+iy)}\, e^{-i\varphi}(\mathfrak{j}'\sin\alpha + i\mathfrak{k}'\cos 2\alpha) + L_{z(x-iy)}\, e^{i\varphi}(-\mathfrak{j}'\sin\alpha + i\mathfrak{k}'\cos 2\alpha)\\
& + i\mathfrak{k}'\sin 2\alpha\,(L_{z^2} - \tfrac{1}{2}L_{(x+iy)(x-iz)})\Big\}. \qquad (7)
\end{aligned}$$

Beachtet man, daß $\mathfrak{j}'a + i\mathfrak{k}'b$ $(a,\ b > 0)$ einer rechtspolarisierten und $\mathfrak{j}'a - i\mathfrak{k}'b$ einer linkspolarisierten Welle entspricht, so erhält man für den Winkelbereich $0 \leqq \alpha \leqq \dfrac{\pi}{2}$ die in der nachstehenden Tabelle gegebene Übersicht über die beim Zeemaneffekt einer Quadrupollinie zu erwartenden Polarisationsverhältnisse:

Strahlung des Quadrupolmomentes	Entspricht einem Übergang von m nach	Polarisation				
		$\alpha = 0$	$0 < \alpha < \frac{\pi}{4}$	$\alpha = \frac{\pi}{4}$	$\frac{\pi}{4} < \alpha < \frac{\pi}{2}$	$\alpha = \frac{\pi}{2}$
$L_{(x+iy)^2}$	$m-2$	σ	l. ell.	l. ell.	l. ell.	0
$L_{(x-iy)^2}$	$m+2$	σ	r. ell.	r. ell.	r. ell.	0
$L_{z(x+iy)}$	$m-1$	π	r. ell.	σ	l. ell.	l. z.
$L_{z(x-iy)}$	$m+1$	π	l. ell.	σ	r. ell.	r. z.
$L_{z^2} - \frac{1}{3} L_{(x+iy)(x-iy)}$.	m	0	π	π	π	0

Dabei bedeutet: r. = rechts-, l. = links-, z. = zirkularpolarisiert, ell. = elliptisch polarisiert, 0 eine verschwindende Intensität. Lineare Polarisation wird durch π oder durch σ angezeigt, und zwar bedeutet π eine Schwingung von $\mathfrak{E}$ in der Meridianebene, d. h. in der $\mathfrak{k}'$-Richtung, und σ eine solche senkrecht dazu, in der $\mathfrak{j}'$-Richtung.

In unserer Tabelle fällt vor allem auf, daß im longitudinalen Zeemaneffekt $\left(\alpha = \frac{\pi}{2}\right)$ nur die den Übergängen $m \longrightarrow m \pm 1$ entsprechenden Linien erscheinen. Da einer Abnahme der magnetischen Quantenzahl m die violettere und einer Zunahme die rötere Komponente zugeordnet ist, so ist in diesem Falle nicht nur die Lage der Aufspaltungslinien, sondern auch ihre Polarisation die gleiche wie bei einer Dipollinie. Die Unterschiede zwischen einer Quadrupol- und einer Dipollinie können somit, bei der Beobachtung parallel zu den Kraftlinien, nur in einer verschiedenen Intensitätsverteilung im Aufspaltungsbilde bestehen.

Um so charakteristischere Unterschiede sind jedoch beim transversalen Zeemaneffekt zu erwarten. Die $m \longrightarrow m \pm 1$-Komponenten treten hier nämlich, im Gegensatz zur Dipolstrahlung, parallel zu den Kraftlinien polarisiert auf, während die außerdem noch erscheinenden $m \longrightarrow m \pm 2$-Komponenten eine Polarisation senkrecht zu den Kraftlinien besitzen.

Die den Übergängen $m \longrightarrow m$ entsprechenden Linien fehlen sowohl bei longitudinaler als auch bei transversaler Beobachtung, erscheinen aber bei schiefer Blickrichtung als π-Komponenten. Bemerkenswert ist ferner, daß die $m \longrightarrow m \pm 1$-Linien für $\alpha = \frac{\pi}{4}$ senkrecht zur Feldrichtung polarisiert erscheinen und hier von der rechtselliptischen Polarisation in die linkselliptische übergehen. Die $m \longrightarrow m \pm 2$-Linien behalten ihren Polarisationssinn im ganzen Bereiche $0 < \alpha < \frac{\pi}{2}$ bei.

Beim „normalen" Zeemaneffekt einer Quadrupolstrahlung hat man demnach in einer zu den Kraftlinien parallelen Blickrichtung das gewöhnliche

Dublett zu erwarten. In einer zu den Kraftlinien senkrechten Blickrichtung sollte sich aber, bei fehlender Mittellinie, folgendes Aufspaltungsbild ergeben: zwei Komponenten mit normaler Lage, jedoch parallel dem Felde polarisiert, und zwei Komponenten mit doppelter Aufspaltung und senkrechter Polarisation.

Da die grüne Nordlichtlinie durch einen Übergang zwischen zwei Singulettermen zustande kommt, haben wir es hier mit dem normalen Zeemaneffekt zu tun. Nun ist aber nach dem Obigen eine Entscheidung zwischen Dipol- und Quadrupolstrahlung in diesem Falle durch den bisher allein beobachteten longitudinalen Zeemaneffekt nicht möglich. Es bleibt somit dem transversalen Zeemaneffekt vorbehalten, die Frage zu lösen, mit welcher Strahlung wir es bei der laboratoriumsmäßig erzeugten grünen Nordlichtlinie zu tun haben.

§ 2. Die Intensitäten der Aufspaltungskomponenten. Um die Intensitäten der einzelnen Zeemaneffektkomponenten anzugeben, muß man nach (7) die Quadrupolmomente $L_{(x+iy)^2}$ usf. berechnen. Nach (5) sind diese aber ohne weiteres durch die Elemente der Koordinatenmatrizen von z, $(x+iy)$, $(x-iy)$ ausdrückbar, die man in der Form:

$$\left.\begin{aligned} z^{m\ j\ l\ n}_{m_1 j_1 l_1 n_1} &= \zeta^{m\ j}_{m_1 j_1}\ \alpha^{j\ l\ n}_{j_1 l_1 n_1}, \\ (x+iy)^{m\ j\ l\ n}_{m_1 j_1 l_1 n_1} &= (\xi+i\eta)^{m\ j}_{m_1 j_1}\ \alpha^{j\ l\ n}_{j_1 l_1 n_1}, \\ (x-iy)^{m\ j\ l\ n}_{m_1 j_1 l_1 n_1} &= (\xi-i\eta)^{m\ j}_{m_1 j_1}\ \alpha^{j\ l\ n}_{j_1 l_1 n_1} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

darstellen kann, wo m, j, l, n die Quantenzahlen mit der üblichen Bedeutung bezeichnen. Die Größen $\zeta^{m\,j}_{m_1 j_1}$, $(\xi \pm i\eta)^{m\,j}_{m_1 j_1}$ können dabei durch:

$$\left.\begin{aligned} \zeta^{m\,j}_{m\,j-1} &= \sqrt{j^2-m^2}, & (\xi-i\eta)^{m}_{m+1\,j-1} &= \sqrt{(j-m)(j-m-1)}, \\ & & (\xi+i\eta)^{m}_{m-1\,j-1} &= -\sqrt{(j+m)(j+m-1)}, \\ \zeta^{m\,j}_{m\,j} &= m, & (\xi-i\eta)^{m}_{m+1\,j} &= \sqrt{(j-m)(j+m+1)}, \\ & & (\xi+i\eta)^{m}_{m-1\,j} &= \sqrt{(j+m)(j-m+1)}, \\ \zeta^{m\,j}_{m\,j+1} &= \sqrt{(j+1)^2-m^2}, & (\xi-i\eta)^{m}_{m+1\,j+1} &= -\sqrt{(j+m+1)(j+m+2)}, \\ & & (\xi+i\eta)^{m}_{m-1\,j+1} &= \sqrt{(j-m+1)(j-m+2)} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

ausgedrückt werden*. Alle anderen Matrixelemente verschwinden wegen der Auswahlregeln für die Quantenzahlen m und j.

* Vgl. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik. Leipzig 1928. Wir setzen voraus, daß die in (8) auftretenden Matrizen auf reelle Werte normiert sind.

Gehen wir jetzt zur Berechnung der Quadrupolmomente $L_{(x+iy)^2}$ usf. über. Wir betrachten zunächst den Fall: $j_1 = j$, wo bei der Quadrupolstrahlung die Quantenzahl j keine Änderung erleidet, und führen als Beispiel die Rechnung für $L_{(x+iy)(x-iy)}$ durch.

Nach (5) und (8) erhalten wir:

$$L_{(x+iy)(x-iy)} = (x+iy)(x-iy)\Big|^{m\ j\ l\ n}_{m_1\ j_1\ l_1\ n_1} = \sum_{m'\,j'\,l'\,n'} (x+iy)^{m\ j\ l\ n}_{m'\ j'\ l'\ n'} (x-iy)^{m'\ j'\ l'\ n'}_{m_1\ j_1\ l_1\ n_1}$$

$$= \sum_{m'\,j'} (\xi+i\eta)^{m\ j}_{m'\ j'} (\xi-i\eta)^{m'\ j'}_{m_1\ j_1} \sum_{l'\,n'} \alpha^{j\ l\ n}_{j'\ l'\ n'}\, \alpha^{j'\ l'\ n'}_{j_1\ l_1\ n_1}.$$

Weil bei $(\xi+i\eta)$ die m-Quantenzahl immer nur um eine Einheit abnehmen, bei $(\xi-i\eta)$ nur um eine Einheit zunehmen kann, so erkennt man zunächst, daß $m' = m-1$ und $m_1 = m$ gewählt werden muß. Die Summation über m' entfällt somit. Da wir den Fall $j_1 = j$ betrachten, so enthält, weil sich j in den Koordinatenmatrizen um höchstens eine Einheit ändern kann, die Summe nach j' nur drei Glieder:

$$L_{(x+iy)(x-iy)} = (\xi+i\eta)^{m}_{m-1\ j}(\xi-i\eta)^{m-1\ j}_{m}\, A_0 + (\xi+i\eta)^{m}_{m-1\ j+1}(\xi-i\eta)^{m-1\ j+1}_{m}\, A_{+1}$$
$$+ (\xi+i\eta)^{m}_{m-1\ j-1}(\xi-i\eta)^{m-1\ j-1}_{m}\, A_{-1},$$

wenn wir zur Abkürzung

$$A_\nu = \sum_{l'\,n'} \alpha^{j}_{j+\nu\ l'\ n'}\, \alpha^{j+\nu\ l'\ n'}_{j\ l_1\ n_1}$$

setzen. Aus (9) ergibt sich dann:

$$L_{(x+iy)(x-iy)} = j(j+1)A_0 + (j+1)(j+2)A_{+1} + j(j-1)A_{-1}$$
$$- m^2[A_0 - A_{+1} - A_{-1}] + m[A_0 - (2j+3)A_{+1} + (2j-1)A_{-1}].$$

Berechnet man ebenso $L_{(x-iy)(x+iy)}$, so erhält man den gleichen Ausdruck wie oben, nur mit geändertem Vorzeichen von m. Da aber nach (3) $L_{(x+iy)(x-iy)} = L_{(x-iy)(x+iy)}$ sein soll, muß der Koeffizient von m verschwinden, d. h. zwischen den A_ν muß die Relation

$$A_0 - (2j+3)A_{+1} + (2j-1)A_{-1} = 0 \qquad (10)$$

bestehen. Sie bewirkt, daß auch $L_{z(x+iy)} = L_{(x+iy)z}$ und $L_{z(x-iy)} = L_{(x-iy)z}$ wird und daß man alle Quadrupolmomente in der Kombination, wie sie in (7) auftreten, sehr einfach darstellen kann. Setzt man nämlich bei Berücksichtigung von (10):

$$A = (j+1)A_{+1} - jA_{-1} = \tfrac{1}{2}(A_0 - A_{+1} - A_{-1}),$$

so wird im Falle $j \longrightarrow j$:

$$\left.\begin{aligned}
L_{z^2} - \tfrac{1}{3} L_{(x+iy)(x-iy)} &= \left(3m^2 - j(j+1)\right) A, \\
L_{z(x+iy)} &= (2m-1)\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\, A, \\
L_{z(x-iy)} &= (2m+1)\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\, A, \\
L_{(x+iy)^2} &= 2\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j-m+1)(j-m+2)}\, A, \\
L_{(x-iy)^2} &= 2\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j+m+1)(j+m+2)}\, A.
\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Dabei entsprechen hier, wie in den anderen Fällen die Quadrupolmomente $L_{z^2} - \frac{1}{2} L_{(x+iy)(x-iy)}$ den Übergängen $m \longrightarrow m$, ferner $L_{z(x+iy)}$ und $L_{z(x-iy)}$ den Übergängen $m \longrightarrow m-1$ bzw. $m \longrightarrow m+1$ und schließlich $L_{(x+iy)^2}$ und $L_{(x-iy)^2}$ den Übergängen $m \longrightarrow m-2$ bzw. $m \longrightarrow m+2$.

Ebenso ergibt sich für einen Übergang $j \longrightarrow j-1$, daß man zwischen den beiden hier auftretenden Koeffizienten:

$$B_\nu = \sum_{l'\,n'} \alpha^{j}_{j+\nu\, l'\, n'}\, \alpha^{j+\nu\, l'\, n'}_{j-1\, l_1\, n_1} \qquad (\nu = 0, -1)$$

die Relation

$$(j+1) B_0 - (j-1) B_{-1} = 0$$

voraussetzen muß. Man erhält dann mit $B = B_0 + B_{-1}$:

$$\left.\begin{aligned}
L_{z^2} - \tfrac{1}{3} L_{(x+iy)(x-iy)} &= \tfrac{3}{3} m \sqrt{j^2 - m^2}\, B, \\
L_{z(x+iy)} &= \tfrac{1}{2}(j - 2m + 1)\sqrt{(j+m)(j+m-1)}\, B, \\
L_{z(x-iy)} &= \tfrac{1}{2}(j + 2m + 1)\sqrt{(j-m)(j-m-1)}\, B, \\
L_{(x+iy)^2} &= -\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j-m+1)}\, B, \\
L_{(x-iy)^2} &= \sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j+m+1)}\, B.
\end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Für den Übergang $j \longrightarrow j-2$ gelten aber, wenn

$$C = \sum_{l'\,n'} \alpha^{j}_{j-1\, l'\, n'}\, \alpha^{j-1\, l'\, n'}_{j-2\, l_1\, n_1}$$

gesetzt wird, die Relationen:

$$\left.\begin{aligned}
L_{z^2} - \tfrac{1}{3} L_{(x+iy)(x-iy)} &= \tfrac{3}{3}\sqrt{(j^2 - m^2)\left((j-1)^2 - m^2\right)}\, C, \\
L_{z(x+iy)} &= -\sqrt{(j^2 - m^2)(j+m-1)(j+m-2)}\, C, \\
L_{z(x-iy)} &= \sqrt{(j^2 - m^2)(j-m-1)(j-m-2)}\, C, \\
L_{(x+iy)^2} &= \sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)}\, C, \\
L_{(x-iy)^2} &= \sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)}\, C.
\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Die Quadrupolmomente für Übergänge mit wachsendem j lassen sich, da wir es hier mit hermiteschen Matrizen zu tun haben, aus dem Obigen sofort entnehmen. Es ist daher nicht notwendig, sie hier hinzuschreiben.

Mit Hilfe der jetzt angeführten Quadrupolmomente kann man leicht die für eine bestimmte Beobachtungsrichtung a zu erwartenden Intensitäten ermitteln. Sie werden durch den Absolutbetrag des zeitlichen Mittelwertes des Poyntingschen Vektors $|\mathfrak{S}| = \frac{c}{8\pi}\mathfrak{E}\bar{\mathfrak{E}}$ gegeben, so daß wir aus (7) für die bei den einzelnen Übergängen pro Flächeneinheit in der Richtung a ausgestrahlten Intensitäten $I^m_{m'}$ erhalten:

$$\left.\begin{aligned} I^m_{m-2} &= \tfrac{1}{4}\beta\,|L_{(x+iy)^2}|^2\left(\cos^2\alpha + \frac{\sin^2 2\alpha}{4}\right),\\ I^m_{m+2} &= \tfrac{1}{4}\beta\,|L_{(x-iy)^2}|^2\left(\cos^2\alpha + \frac{\sin^2 2\alpha}{4}\right),\\ I^m_{m-1} &= \beta\,|L_{z(x+iy)}|^2(\sin^2\alpha + \cos^2 2\alpha),\\ I^m_{m+1} &= \beta\,|L_{z(x-iy)}|^2(\sin^2\alpha + \cos^2 2\alpha),\\ I^m_{m} &= \beta\,|L_{z^2} - \tfrac{1}{2}L_{(x+iy)(x-iy)}|^2\sin^2 2\alpha. \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

β bezeichnet dabei $\beta = \frac{1}{r^2}\frac{c\,e^2\,k^6}{128\,\pi}$. Die Intensitäten dieser Linien ergeben sich beim Betrachten durch einen Analysator, der bloß die π- bzw. σ-Komponenten durchläßt, aus (14), wenn man hier nur die trigonometrischen Funktionen mit α bzw. 2α beibehält.

Die von den einzelnen Komponenten ausgestrahlten Gesamtintensitäten $E^m_{m'}$ sind aus (14) durch Integration über eine Kugel vom Radius r zu erhalten:

$$\left.\begin{aligned} E^m_{m-2} &= \tfrac{3}{4}\gamma\,|L_{(x+iy)^2}|^2, \quad E^m_{m+2} = \tfrac{3}{4}\gamma\,|L_{(x-iy)^2}|^2,\\ E^m_{m-1} &= 3\gamma\,|L_{z(x+iy)}|^2, \quad E^m_{m+1} = 3\gamma\,|L_{z(x-iy)}|^2,\\ E^m_{m} &= 2\gamma\,|L_{z^2} - \tfrac{1}{2}L_{(x+iy)(x-iy)}|^2, \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

wo $\gamma = \frac{c\,e^2\,k^6}{120}$ ist.

§ 3. Summenregeln. Für die Intensitäten (15) einer Quadrupolstrahlung und damit auch für die ihnen proportionalen Übergangswahrscheinlichkeiten bestehen Summenregeln, die den Summenregeln bei der Dipolstrahlung vollkommen analog sind. Wir wollen sie kurz ableiten. Bei Abwesenheit eines magnetischen Feldes muß zunächst die Ausstrahlung einer unzerlegten Linie in einer bestimmten Richtung

$$\sum_{m\,m'} I^m_{m'} = \sum_m (I^m_{m+2} + I^m_{m+1} + I^m_m + I^m_{m-1} + I^m_{m-2}), \qquad (16)$$

von der Richtung, d. h. von α unabhängig sein. Drücken wir also in (16) alle trigonometrischen Funktionen durch $\sin^2\alpha$ und $\sin^2 2\alpha$ aus, so müssen

die mit ihnen multiplizierten Glieder in der Summe verschwinden. Es ergibt sich so, daß zwischen den Größen

$$S_2 = \sum_m |L_{(x+iy)^2}|^2 = \sum_m |L_{(x-iy)^2}|^2, \quad S_1 = \sum_m |L_{z(x+iy)}|^2 = \sum_m |L_{z(x-iy)}|^2,$$
$$S_0 = \sum_m |L_{z^2} - \tfrac{1}{2} L_{(x+iy)(x-iy)}|^2$$

zwei Relationen bestehen, die sich unmittelbar in der Gestalt

$$\tfrac{3}{4} S_2 = 3 S_1 = 2 S_0 \qquad (17)$$

aufschreiben lassen. Man kann sich durch direkte Rechnung überzeugen, daß die Quadrupolmomente (11), (12) und (13) dieser Beziehung genügen. Nach (15) gelten dann aber für die Intensitäten (also auch für die Übergangswahrscheinlichkeiten) die Relationen

$$\sum_m E^m_{m+2} = \sum_m E^m_{m+1} = \sum_m E^m_m = \sum_m E^m_{m-1} = \sum_m E^m_{m-2}, \qquad (18)$$

die also nach dem Obigen als die Bedingungen für die Isotropie* der Quadrupolstrahlung bei natürlicher Anregung aufgefaßt werden können.

(17) und damit (18) erhalten wir aber auch, wenn wir nach der Bedingung fragen, wann das in einer bestimmten Richtung ausgestrahlte Licht der unzerlegten Linie im ganzen unpolarisiert, d. h. die Intensität seiner π-Strahlung gleich seiner σ-Strahlung ist. Dies ergibt sich einfach daraus, daß, wie schon früher bemerkt, im ersten Falle nur die trigonometrischen Funktionen mit α, im letzteren nur die mit 2α ins Spiel treten.

Es sei hier noch auf eine einfache Folgerung aus (18) hingewiesen, die für den normalen Zeemaneffekt einer Quadrupollinie in Betracht kommt. Da bei der normalen Zerlegung die Aufspaltung nur von der Differenz der m-Quantenzahlen des Anfangs- und Endzustandes, nicht aber von ihrem Zahlenwerte abhängt, so kommen für die Beurteilung der beobachteten Intensitäten des Aufspaltungsbildes nur die Summen der Intensitäten der zusammenfallenden Komponenten in Frage. Wir haben somit in diesem Falle in (14) die Quadrate der Absolutbeträge der Quadrupolmomente einfach durch die Summen S_ν zu ersetzen. So erhalten wir z. B. bei transversaler Beobachtungsrichtung ($\alpha = 0$) für die in doppeltem bzw. einfach m Abstande befindlichen Komponenten:

$$\sum_m I^m_{m+2} = \frac{\beta}{4} S_2 = \sum_m I^m_{m-2} \quad \text{bzw.} \quad \sum_m I^m_{m+1} = \beta S_1 = \sum_m I^m_{m-1}.$$

* Die Isotropie der Quadrupolstrahlung setzt James H. Bartlett jr. (Phys. Rev. **34**, 1247, 1929) bei seiner Berechnung der relativen Intensitäten von Nebellinien voraus.

Nach (17) bedeutet dies aber, daß alle vier im Aufspaltungsbilde sichtbaren Linien mit der gleichen Intensität erscheinen.

Beim Zeemaneffekt einer Quadrupolstrahlung bestehen aber auch ganz analoge Summenregeln, wie sie von Ornstein und Burger für eine Dipolstrahlung aufgestellt wurden. Sie besagen in unserem Falle, daß die Summen der Intensitäten (oder Übergangswahrscheinlichkeiten) von Komponenten, die von einem bestimmten m-Niveau ausgehen oder in ihm enden:

$$E^* = E^m_{m+2} + E^m_{m+1} + E^m_m + E^m_{m-1} + E^m_{m-2},$$
$$E^{**} = E^{m+2}_m + E^{m+1}_m + E^m_m + E^{m-1}_m + E^{m-2}_m,$$

unabhängig sind von m.

Man erhält so z. B. für E^* in den drei oben angeführten Fällen:

$$j \to j \quad E^* = 2j(j+1)(2j-1)(2j+3)A^2\gamma,$$
$$j \to j-1 \quad E^* = \tfrac{3}{2}(j-1)j(j+1)(2j-1)B^2\gamma,$$
$$j \to j-2 \quad E^* = 3(j-1)j(2j-3)(2j-1)C^2\gamma,$$

und für E^{**}:

$$j \to j \quad E^{**} = 2j(j+1)(2j-1)(2j+3)A^2\gamma,$$
$$j \to j-1 \quad E^{**} = \tfrac{3}{2}(j-1)j(j+1)(2j+1)B^2\gamma,$$
$$j \to j-2 \quad E^{**} = 3(j-1)j(2j-1)(2j+1)C^2\gamma.$$

Die physikalische Bedeutung von E^* und E^{**} ist klar. Es gibt $(2j+1)E^*$ oder $(2j_e+1)E^{**}$ ($j_e = j$-Quantenzahl des Endzustandes) die Gesamtintensität der betreffenden unzerlegten Linie wieder, genau wie bei der Dipolstrahlung†.

† Anmerkung bei der Korrektur: Wie a. a. O. gezeigt werden soll, gelten auch für die den Gesamtintensitäten entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten bei der Quadrupolstrahlung ganz analoge Summensätze wie bei der Dipolstrahlung.

Über den von E. G. Richardson entdeckten „Annulareffekt".

Von **Theodor Sexl** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Februar 1930.)

Unter dem im Titel genannten Effekt ist folgendes zu verstehen: E. G. Richardson hat bei Untersuchungen der Amplituden von Luftschwingungen in Helmholtzschen Resonatoren gefunden, daß entgegen allen Erwartungen die Amplituden ihr Maximum nicht im zentralen Teil erreichen, sondern in einer der Wand nahen Schicht, um dann gegen die Wand zu auf Null herabzusinken. Ferner wurden empirische Gesetzmäßigkeiten für dieses Maximum aufgestellt. Es wird nun gezeigt, daß alle diese Gesetzmäßigkeiten qualitativ und quantitativ aus den Stokes-Navierschen Grundgleichungen der Hydrodynamik, als für eine oszillierende Laminarströmung in einem Kreisrohr charakteristisch, hergeleitet werden können.

§ 1. Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse. Es muß zunächst erläutert werden, was unter dem im Titel genannten Effekt zu verstehen ist. Gelegentlich von Untersuchungen über Luftschwingungen in Helmholtzschen Resonatoren hatte E. G. Richardson bemerkt, daß entgegen allen Erwartungen die Amplituden der Schwingungen für Radien, die von dem Zentrum des Resonators entfernt waren, weit größer waren als im Zentrum selbst, und daß diese Amplituden ein Maximum in der Nähe der Resonatorwände erreichten, um dann rasch gegen Null an der Wand selbst herabzusinken. Dieser Effekt wurde gelegentlich einer Diskussion über diese Experimente als „Annulareffekt" bezeichnet. Ohne auf die verschiedenen Zwischenstufen zur endgültigen Herausarbeitung des Effektes einzugehen, sei gleich die endgültige äußerst einfache Versuchsanordnung von Richardson* mit einigen Worten skizziert.

Die Luftschwingungen werden durch einen elektrischen Motor erzeugt, der mit Hilfe einer Übersetzung bei regulierbarem Kolbenhub eine Scheibe in oszillierende Bewegung versetzt. Die Scheibe selbst oszilliert in dem einen Ende einer 33 cm langen Röhre, so daß die Luft im Innern der Röhre in Schwingungen gerät. Die Länge des Kolbenhubes betrug 0,95 cm.

* E. G. Richardson und E. Tyler, Proc. Phys. Soc. London **42**, 1, 1929; siehe auch folgende Arbeiten: E. G. Richardson, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 522, 1926; Proc. Phys. Soc. London **40**, 206, 1928; A. G. Warren, Proc. Phys. Soc. London **40**, 296, 1928; Z. Carrière, Journ. de phys. et le Radium (6) **10**, 198, 1929.

Die Röhre hatte einerseits einen kreisförmigen Querschnitt (mittlerer Radius = 3,10 cm) mit zwei abgeplatteten Seiten, andererseits einen quadratischen Querschnitt (Seitenlänge = 4,8 cm). Die Amplituden bzw. die Geschwindigkeiten wurden mit Hilfe eines Hitzdrahtanemometers gemessen; die Frequenzen n mit Hilfe eines Stroboskops. Diese letzteren lagen zwischen 5 und 25 Schwingungen in der Sekunde.

Ein typisches Meßergebnis zeigt Fig. 1, in der die zeitlichen Mittelwerte der Geschwindigkeiten $\overline{W^2}$ als Ordinaten gegen die Entfernung η in Millimetern von der Rohrwand aufgetragen sind.

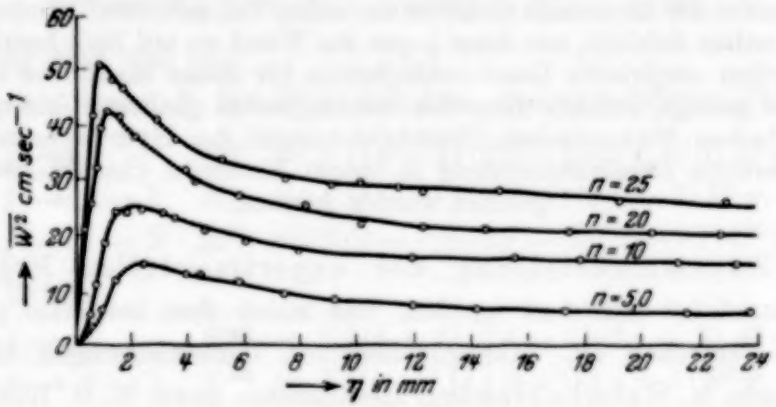


Fig. 1.

Trägt man ferner die Abszissen der Maxima δ der Kurven in Fig. 1 als Ordinaten in Zentimetern gegen $n^{-1/2}$ als Abszissen in einer neuen Figur auf, so erhält man Fig. 2.

In dieser Figur sind sowohl die Meßergebnisse für den kreisförmigen als auch für den quadratischen Querschnitt eingetragen. Man sieht, daß die Punkte sehr gut auf einer Geraden liegen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die in Fig. 1 enthaltene Gesetzmäßigkeit durch eine Untersuchung von Carrière bestätigt wurde, der das Geschwindigkeitsfeld im Rohre dadurch aussondierte, daß er weißen, in der Luft suspendierten Staub beleuchtete und einzeln beobachtete wie bei der bekannten Ultramikroskopanordnung.

Wir werden im folgenden Paragraphen sehen, daß man sowohl die in Fig. 1 als auch in Fig. 2 enthaltenen Gesetzmäßigkeiten auf Grund der Annahme erklären kann, daß es sich einfach um eine durch die oszillierende Scheibe hervorgerufene oszillierende Laminarströmung in einem Rohre handelt, und daß dafür die üblichen hydrodynamischen Grundgleichungen als Basis ausreichen. Die von Richardson in seiner letzten Arbeit zu Vergleichszwecken angestellten Untersuchungen über „stationäre" Strö-

mungen im turbulenten Gebiet haben entgegen der Ansicht von Richardson mit der vorhin erwähnten Laminarströmung zunächst gar nichts zu tun, und es sind keinerlei verwandte Erscheinungen bei ihnen zu vermuten. Denn die oszillierende Laminarströmung kann durchaus auf Grund der hydrodynamischen Grundgleichungen behandelt werden, sogar, wie sich zeigen wird, als eine einfache Grenzschichtenströmung* im Sinne Prandtls bei hohen Reynoldsschen Zahlen,

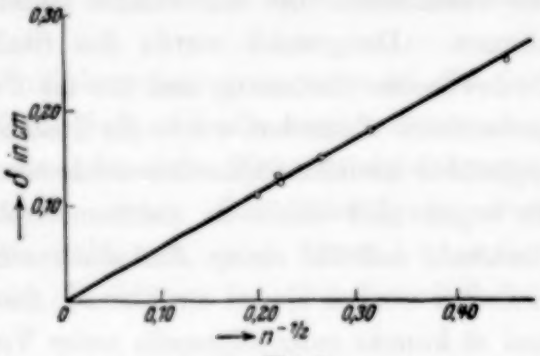


Fig. 2.

während die turbulenten Rohrströmungen bisher auf Grund der hydrodynamischen Grundgleichungen überhaupt nicht behandelt werden konnten. Ja es wird sogar angezweifelt, daß dies überhaupt möglich ist.

§ 2. Theoretische Erklärung des Effektes auf Grund der Navier-Stokesschen Grundgleichungen der Hydrodynamik. Es sei zunächst gestattet, mit einigen Worten darauf hinzuweisen, daß der von Richardson aufgefundene Effekt vom Verfasser gelegentlich einiger Untersuchungen zum Turbulenzproblem** bereits vorausgesagt werden konnte, und mit einigen Worten den damaligen Gedankengang zu skizzieren.

Bekanntlich ist heute die Mehrzahl der Hydrodynamiker der Ansicht, daß die Navier-Stokesschen Grundgleichungen der Hydrodynamik für die turbulenten Strömungen nicht zuständig und daß die Gesetzmäßigkeiten der turbulenten Strömungen nur durch statistische Methoden erfaßbar seien. Diese Ansicht drängte sich vor allem dadurch auf, daß sich die Laminarströmung zwischen parallelen Wänden mit linearer Geschwindigkeitsverteilung gegenüber der Methode der kleinen Schwingungen als stabil erwies. Dabei hatte man die lineare Strömung zwischen parallelen Wänden aus Gründen angeblicher mathematischer Einfachheit gewählt. Verfasser hatte demgegenüber darauf hingewiesen, daß dieses Ergebnis weder für die eigentliche Couettesche Strömung zwischen rotierenden Zylindern, besonders im Hinblick auf die Taylorschen Untersuchungen***,

---

* Bezüglich der Grenzschichtentheorie Prandtls und vieler weiterer, im folgenden benutzten hydrodynamischen Einzelheiten vgl. man die schöne zusammenfassende Darstellung der neueren Hydrodynamik von L. Hopf im Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) VII.

** Th. Sexl, Ann. d. Phys. (4) **83**, 835; **84**, 807, 1927; **87**, 570, 1928.

*** G. J. Taylor, Phil. Trans. **223**, 289, 1923.

noch für die Poiseuillesche Strömung in Rohren bindend zu sein brauche, da die Strömung zwischen parallelen Wänden zu einfach sein könnte, um die Verhältnisse bei den zuletzt genannten Strömungen wiedergeben zu können. Demgemäß wurde das Stabilitätsproblem für die eigentliche Couettesche Strömung und für die Poiseuillesche Strömung in Angriff genommen. Zunächst wurde die Stabilität der Poiseuilleschen Strömung gegenüber zweidimensionalen achsensymmetrischen Störungen untersucht. Es ergab sich dabei in mathematischer Hinsicht das bemerkenswerte Resultat, daß für diesen Fall die mathematischen Probleme formal noch einfacher werden als bei der linearen Strömung zwischen parallelen Wänden, und es konnte ganz allgemein unter Vermeidung numerischer Rechnungen die Stabilität der Poiseuilleschen Strömung gegenüber achsensymmetrischen Störungen nachgewiesen werden. Eine Ausdehnung der Ansätze für den Fall dreidimensionaler Störungen ergab jedoch eine so komplizierte Differentialgleichung vierter Ordnung, daß man sich auf die Herausarbeitung der wesentlichsten Unterschiede gegenüber dem Falle zweidimensionaler Störungen beschränken mußte und die strenge Beantwortung der Stabilitätsfrage der Poiseuilleschen Strömung kaum jemals gelingen dürfte. Ganz analoge Verhältnisse zeigten sich bei der Couetteschen Strömung. Der Vollständigkeit halber sei noch darauf hingewiesen, daß trotz aller mathematischen Schwierigkeiten doch das wichtige Resultat erzielt werden konnte, daß die wesentlich unterscheidenden Züge im Verhalten der Poiseuilleschen Strömung gegenüber achsensymmetrischen und gegenüber dreidimensionalen Störungen ganz analoge waren wie im Verhalten einer Strömung mit linearer und einer Strömung mit parabolischer Geschwindigkeitsverteilung zwischen parallelen Wänden gegenüber zweidimensionalen in der Strömungsrichtung überlagerten Störungen. Sollte daher eine einwandfreie Durchrechnung dieser letzteren Strömung in Zukunft gelingen, so werden damit vielleicht auch wesentliche Eigenschaften der Poiseuilleschen Strömung im Rohre getroffen werden.

Während also dieser Weg, den turbulenten Strömungen nahezukommen, vor anscheinend unüberbrückbaren mathematischen Hindernissen haltmachen muß, blieb noch der andere Weg offen, nach nichtstationären Lösungen der Navier-Stokesschen Differentialgleichungen vom Charakter der turbulenten Strömungen zu forschen. Um einen ersten Schritt in dieser Hinsicht zu machen, wurde die Integration der für das Problem charakteristischen Differentialgleichung systematisch angegangen. Die einfachsten Integrale derselben wurden gewonnen und in ihrer physikalischen Bedeutung erläutert. Unter diesen Integralen befindet sich nun auch jenes,

das uns die Erklärung des von Richardson aufgefundenen Effektes liefern wird.

Es möge daher zunächst die damalige Ableitung in ihren wesentlichsten Zügen wiedergegeben werden.

Unter Zugrundelegung von Zylinderkoordinaten r, φ, z sei die Geschwindigkeit in der φ-Richtung gleich Null und alle sonst auftretenden Größen von φ unabhängig. Die Stokesschen Differentialgleichungen lauten dann in Zylinderkoordinaten unter Berücksichtigung von $v_\varphi = \partial/\partial\varphi = 0$ (ν = kinematische Zähigkeit, p = Druck, u = Geschwindigkeitskomponente in radialer Richtung, w = Geschwindigkeitskomponente in axialer Richtung):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial r} + w\frac{\partial u}{\partial z} &= X - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial r} + \nu\left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right), \\ \frac{\partial w}{\partial t} + u\frac{\partial w}{\partial r} + w\frac{\partial w}{\partial z} &= Z - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z} + \nu\left(\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial w}{\partial r} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right). \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Hierzu kommt bei Voraussetzung von Inkompressibilität die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{u}{r} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \quad (2)$$

Um diese zu befriedigen, führen wir die Stokessche Stromfunktion Ψ durch

$$u = \frac{1}{r}\frac{\partial \Psi}{\partial z}, \quad w = -\frac{1}{r}\frac{\partial \Psi}{\partial r} \quad (3)$$

ein. Eliminieren wir dann unter der Voraussetzung, daß die äußeren Kräfte ein Potential besitzen, den Druck p, indem wir die erste Gleichung nach z, die zweite nach r differenzieren, so erhält man nach einigen Umformungen die partielle Differentialgleichung vierter Ordnung:

$$\frac{\partial}{\partial t} D\Psi + \frac{1}{r}\frac{\partial \Psi}{\partial z}\cdot\frac{\partial}{\partial r} D\Psi - \frac{1}{r}\frac{\partial \Psi}{\partial r}\cdot\frac{\partial}{\partial z} D\Psi - \frac{2}{r^2}\frac{\partial \Psi}{\partial z}\cdot D\Psi = \nu D D\Psi, \quad (4)$$

wobei

$$D \equiv \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

der Stokessche Operator ist*.

Wir suchen nun Lösungen der Differentialgleichung (4), die möglichen Strömungen in einem Kreisrohr vom Radius a entsprechen. Dabei sind

* G. Stokes, Math. and Phys. Papers **3**, 24. Cambridge 1900.

die Grenzbedingungen das Endlichbleiben für $r = 0$ und das Verschwinden der Geschwindigkeitskomponenten für $r = a$ am Rohrumfang.

Um das uns interessierende Integral zu erhalten, nehmen wir an: Die Strömung sei nicht stationär, jedoch von z unabhängig. Dann lautet (4):

$$\frac{\partial}{\partial t} D\,\Psi - \nu D D\,\Psi = 0$$

oder

$$\left\{D - \frac{1}{\nu}\frac{\partial}{\partial t}\right\} \cdot D\,\Psi = 0. \tag{4 a}$$

Da die beiden Operatoren $D - \frac{1}{\nu}\frac{\partial}{\partial t}$ und D offenbar kommutativ sind, folgen die beiden Gleichungen

$$\left\{D - \frac{1}{\nu}\frac{\partial}{\partial t}\right\} \cdot \Psi = 0,$$
$$D\,\Psi = 0.$$

Setzen wir Ψ als zeitlich rein harmonisch an, d. h. proportional zu $e^{i\beta t}$, so resultieren die beiden Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2\Psi}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\Psi}{dr} &= 0, \\ \frac{d^2\Psi}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\Psi}{dr} - \frac{i\beta}{\nu}\Psi &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Das allgemeine Integral

$$\Psi = a + br^2 + cr\,H_1^{(1)}\left(\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\,r\right) + dr\,J_1\left(\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\,r\right) \tag{6}$$

reduziert sich infolge der Endlichkeitsbedingung für $r = 0$ auf

$$\Psi = br^2 + dr\,J_1\left(\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\,r\right).$$

Daraus folgt:

$$w = -\frac{1}{r}\frac{\partial\Psi}{\partial r} = -2b - d\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\,J_0\left(\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\,r\right).$$

Das Verschwinden am Rohrumfang $r = a$ ergibt

$$d = \frac{-2b}{\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\,J_0\left(\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\,a\right)}$$

und daher

$$w = -\frac{iC}{\beta}\left[1 - \frac{J_0\left(\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\, r\right)}{J_0\left(\sqrt{\frac{-i\beta}{\nu}}\, a\right)}\right] \cdot e^{i\beta t}, \tag{7}$$

worin C eine Konstante bedeutet.

Bevor wir zur Diskussion von (7) übergehen, sei noch kurz darauf hingewiesen, wie man (7) ohne Benutzung der Stokesschen Stromfunktion gewinnen kann, was ja für die jetzigen Zwecke auch ausreichen würde.

Wir nehmen also an, daß wir es mit einer nichtstationären, jedoch von z unabhängigen Strömung in einem Kreisrohr zu tun haben, und können in den Navier-Stokesschen Differentialgleichungen $u = v = 0$ setzen. Dann reduzieren sich diese auf

$$\frac{\partial w}{\partial t} = Z - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z} + \nu\left(\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial w}{\partial r}\right),$$

während die Kontinuitätsgleichung identisch Null wird. Indem wir voraussetzen, daß w von t rein harmonisch abhängt, also w proportional zu $e^{i\beta t}$ ist, und indem wir $Z - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z} = Ce^{i\beta t}$ ansetzen, erhalten wir

$$\frac{d^2 w}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dw}{dr} - \frac{i\beta}{\nu} w = -\frac{C}{\nu},$$

also eine inhomogene gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung, deren Lösung unter Berücksichtigung der Randbedingungen gerade wieder (7) ergibt.

Wir gehen nunmehr zur Diskussion von (7) über.

§ 3. Diskussion des Integrals. 1. Ist zunächst $\sqrt{\frac{\beta}{\nu}}\, a$ klein, so ergibt der reelle Teil von (7), wenn die Reihenentwicklungen für die Besselschen Funktionen eingesetzt werden und nach dem zweiten Gliede abgebrochen wird:

$$w = -\frac{iC}{\beta}\left[1 - \frac{1 + \frac{i\beta}{4\nu} r^2}{1 + \frac{i\beta}{4\nu} a^2}\right] \cdot \cos\beta t = \frac{C}{4\nu}(a^2 - r^2) \cdot \cos\beta t, \tag{7a}$$

also, wie zu erwarten, eine im Rohre mit der Periode der die Bewegung aufrechterhaltenden Kraft $2\pi/\beta$ pulsierende Flüssigkeit mit Poiseuillescher Geschwindigkeitsverteilung. $\beta \to 0$ liefert natürlich die stationäre Poiseuillesche Strömung.

2. Ist andererseits $\sqrt{\frac{\beta}{\nu}}\,a$ groß, so reduziert sich der Ausdruck in der eckigen Klammer von (7) praktisch auf das erste Glied für alle Teilchen der Flüssigkeit, deren Entfernung vom Rohrumfang ein kleines Vielfaches von $\sqrt{\nu/\beta}$ übertrifft. Nimmt man den reellen Teil, so ergibt sich

$$w = \frac{C}{\beta}\sin\beta t.$$

Daraus folgt, daß die Hauptmasse der Flüssigkeit mit Ausnahme einer Schicht am Rohrumfang, der „Grenzschicht", genau wie ein freies Teilchen mit der Periode der die Bewegung aufrechterhaltenden Kraft $2\pi/\beta$ und einer Phasenverschiebung von einer Viertelperiode schwingt, wobei sich ein Einfluß der Zähigkeit nicht kundgibt.

Da nun $\sqrt{\frac{\beta}{\nu}}\,a$ groß ist, können wir für $J_0(q\sqrt{-i})$ seine asymptotische Entwicklung* einsetzen:

$$J_0(q\sqrt{-i}) \sim \frac{e^{\frac{q}{\sqrt{2}}}}{\sqrt{2\pi q}}\left[\cos\left(\frac{q}{\sqrt{2}}-\frac{\pi}{8}\right)+i\sin\left(\frac{q}{\sqrt{2}}-\frac{\pi}{8}\right)\right] = \frac{e^{\frac{q}{\sqrt{2}}(1+i)-\frac{i\pi}{8}}}{\sqrt{2\pi q}}.$$

Demgemäß erhalten wir für Flüssigkeitsteilchen in der Grenzschicht

$$w = -\frac{iC}{\beta}\left[1-\sqrt{\frac{a}{r}}\,e^{-(1+i)\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}(a-r)}\right]\cdot e^{i\beta t} \qquad (7\,\mathrm{b})$$

oder, wenn wir nur den reellen Teil nehmen,

$$w = \frac{C}{\beta}\sin\beta t - \frac{C}{\beta}\sqrt{\frac{a}{r}}\,e^{-\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}(a-r)}\sin\left[\beta t-\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\,(a-r)\right]. \qquad (8\,\mathrm{a})$$

Diese Form der Lösung bzw. die vorhergehende in imaginärer Gestalt hätte man auch ohne weiteres durch eine Grenzschichtenbetrachtung im Prandtlschen Sinne gewinnen können. Denn die Differentialgleichung der Prandtlschen Grenzschicht hat für unseren Fall die Gestalt

$$\frac{\partial w}{\partial t} = Z - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z} + \nu\frac{\partial^2 w}{\partial \eta^2},$$

wobei $\eta = a - r$ die Entfernung von der in dieser Näherung als eben zu betrachtenden Rohrwand bedeutet. Die Kontinuitätsgleichung ist identisch Null. Außerhalb der Grenzschicht gilt

$$w_1 = -\frac{iC}{\beta}e^{i\beta t} \quad \text{und} \quad Z-\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z} = Ce^{i\beta t}.$$

* Vgl. z. B. Jahnke-Emde, Funktionentafeln, S. 101. Leipzig B. G. Teubner, 1909.

Wir setzen daher $w = w_1 + w_2(\eta)$ mit der Grenzbedingung $w_2(0) = \frac{iC}{\beta} e^{i\beta t}$ und erhalten für w_2 die Differentialgleichung

$$i\beta w_2 = \nu \frac{\partial^2 w_2}{\partial \eta^2}$$

und daraus

$$w_2 = \frac{iC}{\beta} e^{-(a+i)\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\eta},$$

oder für

$$w = w_1 + w_2 = -\frac{iC}{\beta}\left[1 - e^{-(a+i)\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\eta}\right] \cdot e^{i\beta t}.$$

Der reelle Teil ergibt

$$w = \frac{C}{\beta}\sin\beta t - \frac{C}{\beta} e^{-\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\eta} \sin\left(\beta t - \sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\eta\right). \tag{8 b}$$

In der Grenzschicht überlagern sich also der Schwingung, die die Flüssigkeit als Ganzes wie ein freies Teilchen ausführt, gedämpfte Transversalwellen, die von der Rohrwand ausgehen und sich längs eines Radius mit der Geschwindigkeit $\sqrt{2\beta\nu}$ $\left(\text{räumliche Dämpfungskonstante} = \sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\right)$ fortpflanzen.

Betrachtet man auf Grund von (8a) die Geschwindigkeitsverteilung über den Rohrquerschnitt zu einer bestimmten Zeit, so findet man, daß die Geschwindigkeit fast über den ganzen Rohrquerschnitt einen konstanten Wert behält, in der Nähe der Rohrwand ein schwaches Maximum erklimmt, um dann am Rohrumfang zu Null herabzusinken, was mit den Richardsonschen Experimenten qualitativ übereinstimmt. Allerdings wird es für die Versuche von Richardson auf den zeitlichen Mittelwert von w ankommen, worauf unten noch näher eingegangen wird.

3. Für den Fall, daß über die Größe von $\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\,a$ keine Voraussetzung gemacht wird, müssen wir auf (7) zurückgehen. Führen wir im Anschluß an Lord Kelvin* die Zerlegung

$$J_0\left(q\sqrt{-i}\right) = \operatorname{ber} q + i \operatorname{bei} q \equiv \left(1 - \frac{q^4}{2^2 \cdot 4^2} + \frac{q^8}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2 \cdot 8^2} - \cdots\right)$$
$$+ i\left(\frac{q^2}{2^2} - \frac{q^6}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2} + \frac{q^{10}}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2 \cdot 8^2 \cdot 10^2} + \cdots\right)$$

* W. Thomson, Mathem. and Phys. Papers **3**, 493, Cambridge 1890; vgl. auch Jahnke-Emde, a. a. O. S. 142—147.

ein, worin ber und bei Besselsche Funktion reeller Teil und Besselsche Funktion imaginärer Teil bedeutet, so erhält man mit der Abkürzung $\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\, a = q$ und $\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\, r = q_1$

$$w = -\frac{i\,C}{\beta}\left[1 - \frac{\mathrm{ber}\, q_1 + i\ \mathrm{bei}\ q_1}{\mathrm{ber}\, q + i\ \mathrm{bei}\ q}\right] \cdot e^{i\beta t},$$

und indem man in reellen und imaginären Teil zerlegt:

$$w = \frac{C}{\beta}\left[\frac{\mathrm{bei}\, q\ \mathrm{ber}\, q_1 - \mathrm{ber}\, q\ \mathrm{bei}\, q_1}{\mathrm{ber}^2 q + \mathrm{bei}^2 q} - i\left(1 - \frac{\mathrm{ber}\, q\ \mathrm{ber}\, q_1 + \mathrm{bei}\, q\ \mathrm{bei}\, q_1}{\mathrm{ber}^2 q + \mathrm{bei}^2 q}\right)\right] \cdot e^{i\beta t}$$

$$\equiv \frac{C}{\beta}\,(w_r - i\, w_i)\, e^{i\beta t}. \tag{7c}$$

Zur Deutung der Experimente von E. G. Richardson wird es sich um ein Gesetz für das Maximum des zeitlichen Mittelwertes der Amplituden unserer oszillierenden Laminarströmung handeln. Um dieses Maximum zu finden, haben wir das Quadrat des reellen und des imaginären Teiles von w zu bilden, zu addieren und den Differentialquotienten gleich Null zu setzen. Wir müssen also bilden

$$\frac{d}{dq_1}\,(w_r^2 + w_i^2) = 0. \tag{9}$$

Eine einfache Umformung ergibt zunächst

$$(\mathrm{ber}\, q - \mathrm{ber}\, q_1)\ \mathrm{ber}'\, q_1 + (\mathrm{bei}\, q - \mathrm{bei}\, q_1)\ \mathrm{bei}'\, q_1 = 0. \tag{10}$$

Da bei den Experimenten immer $\sqrt{\frac{\beta}{\nu}}\, a$ sehr groß war, können wir asymptotische Entwicklungen für die verschiedenen Funktionen benutzen. Diese folgen aus den Relationen*

$$\mathrm{ber}\, q + i\ \mathrm{bei}\, q \equiv J_0\left(q\sqrt{-i}\right) \sim \frac{e^{\frac{q}{\sqrt{2}}}}{\sqrt{2\pi q}}\cos\alpha + i\,\frac{e^{\frac{q}{\sqrt{2}}}}{\sqrt{2\pi q}}\sin\alpha,$$

$$\mathrm{ber}'\, q + i\,\mathrm{bei}'\, q \equiv -\sqrt{-i}\,J_1\left(q\sqrt{-i}\right) \sim -\sqrt{-i}\,\frac{e^{\frac{q}{\sqrt{2}}}}{\sqrt{2\pi q}}(\sin\alpha - i\cos\alpha)$$

$$= \frac{e^{\frac{q}{\sqrt{2}}}}{2\sqrt{\pi q}}(\cos\alpha - \sin\alpha) + i\,\frac{e^{\frac{q}{\sqrt{2}}}}{2\sqrt{\pi q}}(\sin\alpha + \cos\alpha)$$

unter Benutzung von $\sqrt{-i} = \frac{1-i}{\sqrt{2}}$.

* Jahnke-Emde, a. a. O. S. 101.

Setzt man dies alles in (10) ein, so erhält unsere Gleichung nach einigen einfachen Umformungen die Gestalt

$$\sin(\alpha-\alpha_1)+\cos(\alpha-\alpha_1)=\sqrt{\frac{q}{q_1}}\,e^{\frac{q_1-q}{\sqrt{2}}}.$$

Darin bedeutet $\alpha=\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\,a-\frac{\pi}{8}$, $\alpha_1=\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\,r-\frac{\pi}{8}$. Setzt man wie früher $a-r=\eta$, so kann zunächst $\sqrt{\frac{q}{q_1}}=\sqrt{\frac{a}{r}}=\sqrt{1+\frac{\eta}{r}}\sim 1$ gesetzt werden. Mit der Bezeichnung $\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\,(a-r)=x$ wird daher unsere transzendente Gleichung $\sin x+\cos x=e^{-x}$ oder umgeformt

$$\cos\left(x-\frac{\pi}{4}\right)=\frac{1}{\sqrt{2}}\,e^{-x}.$$

Aus graphischen Überlegungen sieht man sofort, daß x in der Nähe von $\frac{3\pi}{4}$, und zwar etwas kleiner sein muß. Setzt man demgemäß $x=\frac{3\pi}{4}-\varepsilon$ ein, so folgt für ε

$$\sin\varepsilon=\frac{1}{\sqrt{2}}\,e^{\varepsilon-\frac{3\pi}{4}},$$

oder da ε eine kleine Größe ist, damit äquivalent

$$\varepsilon=\frac{e^{-\frac{3\pi}{4}}}{\sqrt{2}}\,(1+\varepsilon)$$

und daraus

$$\varepsilon=\frac{1}{\sqrt{2}\,e^{\frac{3\pi}{4}}-1}=0{,}072;\quad x=2{,}28.$$

Bezeichnet man $a-r_{max}$ mit δ, so erhalten wir also

$$\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\,\delta=2{,}28. \tag{11}$$

Wird nun $\beta=2\pi n$, wobei n die Zahl der Schwingungen in der Sekunde bedeutet, eingesetzt, so folgt

$$n^{-1/2}=\sqrt{\frac{\pi}{\nu}}\,\frac{1}{2{,}28}\,\delta. \tag{12}$$

$\nu=0{,}18$ ergibt dann die endgültige Form

$$n^{-1/2}=1{,}83\,\delta \quad \text{bzw.} \quad \delta=0{,}546\,n^{-1/2}. \tag{13}$$

Da wir die Entfernung δ von der Wand, wo also das Maximum der Amplituden erreicht wird, proportional der Grenzschichtdicke setzen können und n proportional der Reynoldsschen Zahl R ist, so besagt also (13), daß die Grenzschichtdicke umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Reynoldsschen Zahl ist, eine aus der Prandtlschen Grenzschichtentheorie wohlbekannte Relation.

Was nun die räumliche Verteilung des zeitlichen Mittelwertes der Geschwindigkeit unserer oszillierenden Laminarströmung anbelangt, so schreiben wir in asymptotischer Gestalt

$$\overline{w^2} = \frac{C^2}{2\beta^2}(w_r^2 + w_i^2)$$

$$= \frac{C^2}{2\beta^2}\left[1 - 2\sqrt{\frac{a}{r}}\, e^{-\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\eta} \cos\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\,\eta + \frac{a}{r}\, e^{-2\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\eta}\right]. \qquad (14)$$

Dies ergibt wieder einen nahezu über den ganzen Rohrquerschnitt konstanten Wert, ein schwaches Maximum in der Nähe des Rohrumfanges und ein Absinken zu Null an der Rohrwand.

Um die relative Erhebung des jeweiligen Maximums über den konstanten Wert zu bekommen, setzen wir gemäß (11) $\sqrt{\frac{\beta}{2\nu}}\,\eta = 2{,}28$ in (14) ein und erhalten

$$(\overline{w^2})_{\max} = 1 - 2\sqrt{\frac{a}{r}}\, e^{-2{,}28} \cos 2{,}28 + \frac{a}{r}\, e^{-4{,}56}.$$

In der Grenze für sehr große Werte von β kann a/r gleich 1 gesetzt werden, und es folgt

$$(\overline{w^2})_{\max} = 1 + 0{,}13 + 0{,}01 = 1{,}14,$$

also eine 14%ige Erhöhung über den konstanten Wert. Diese Grenze wird etwa bei einem Wert von $n = 25$ oder $\beta = 2\pi n \sim 150$ erreicht. Es sei bemerkt, daß bei kleineren Werten von n bzw. β die relative Erhebung des Maximums größer wird. Bei einem Wert $n = 1$ beträgt sie 16%, bei $n = 1/9$, wo unter Voraussetzung von $a \sim 3$ bereits der Gültigkeit der asymptotischen Entwicklungen eine Grenze gesetzt wird, beträgt sie 22%. Ferner sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß bei dieser ganzen Betrachtung vorausgesetzt ist, daß es sich um ein „unendlich langes" Rohr handelt, so daß eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung von z wegfällt.

§ 4. Vergleich mit den Experimenten. Vergleichen wir jetzt die Ergebnisse des vorigen Paragraphen mit den in § 1 dargelegten experimentellen Ergebnissen, so sieht man zunächst, daß qualitativ alle Ergebnisse in den Formeln (13) bzw. (14) enthalten sind.

Betrachtet man zunächst (14), also die Abhängigkeit des zeitlichen Mittelwertes der Geschwindigkeit von r, so sieht man zunächst, daß experimentell die relative Erhebung des Maximums über den konstanten Wert in der Rohrmitte erheblich größer ist, als sie (14) bei den von Richardson benutzten Frequenzen liefert. Doch erklärt sich diese Diskrepanz einfach daraus, daß es sich bei Richardson keineswegs um ein „unendlich langes" Rohr handelt, so daß eine beträchtliche Abhängigkeit von z vorhanden ist und die am besten registrierten Messungen gerade für die Rohröffnung wiedergegeben sind, wo also die Voraussetzungen der Theorie sicherlich nicht zutreffen. Leider ist es mir nicht gelungen, durch eine Grenzschichtenbetrachtung eine Abhängigkeit von z zu berücksichtigen, da die Gleichungen viel zu kompliziert werden. Richardson hat nun auch die Geschwindigkeitsverteilung in Abhängigkeit von z aufgenommen, und aus diesen Diagrammen sieht man, daß für Querschnitte, die weiter von der Öffnung entfernt sind, die relative Erhebung des Maximums erheblich geringer wird. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, daß (14) auch quantitativ die richtigen Resultate liefern würde, wenn man nur Messungen unter Bedingungen anstellen würde, für die das Rohr als „unendlich lang" betrachtet werden kann. Dies wird auch durch die in der Einleitung erwähnte Untersuchung von Carrière bestätigt, der in einer 170 cm langen Röhre vom Radius 1,75 cm bei einer Frequenz von 100 in der Sekunde die Amplitudenverteilung längs eines Rohrdurchmessers aufnahm und in vollkommener Übereinstimmung mit den Rechnungen eine etwa 10%ige relative Erhebung des Maximums feststellte. [Bei der Berechnung muß die Formel (8a) zugrunde gelegt werden.]

Was nun (13) anbelangt, so sieht man aus Fig. 2, daß hier auch die quantitative Übereinstimmung vollkommen ist. Dabei sind in Fig. 2 die gemessenen Punkte durch kleine Kreise eingezeichnet, während das theoretische Ergebnis durch die ausgezogene Gerade repräsentiert wird. Doch sind auch hier zwei Punkte zu bedenken. Erstens ist die Neigung der Geraden durch $\operatorname{tg}(2{,}28\sqrt{\nu/\pi})$ gegeben und somit durch $\sqrt{\nu}$ stark temperaturabhängig. Leider findet sich bei Richardson keine Temperatur angegeben. Wir haben $\nu = 0{,}18$ gesetzt, was einer Temperatur von etwa 20° entspricht. Zweitens ist zu bedenken, daß die gemessenen Punkte die Maxima der Kurven für die Rohröffnung darstellen und daher einer Korrektur für ein „unendlich langes" Rohr bedürfen. Allerdings dürfte diese sehr klein sein, da man in erster Annäherung annehmen kann, daß die Grenzschicht wie bei der Anströmung an eine ebene Wand proportional $\sqrt{z}$ zunimmt. Jedenfalls wären auch hier, wie vorhin erwähnt,

Messungen für ein Kreisrohr unter Bedingungen, bei denen das Rohr als „unendlich lang" betrachtet werden kann, erwünscht. Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die Tatsache, daß es sich bei den Experimenten gar nicht um Kreisrohre, sondern um Rohre mit abgeplatteten kreisförmigen Querschnitten und quadratischem Querschnitt handelt, deshalb ohne Belang ist, da es sich durchweg um große Reynoldssche Zahlen, d. h. um Grenzschichtenströmungen handelt und für diese die Berandung gleichgültig ist, solange nicht der Krümmungsradius groß gegen δ, also gegen $R^{-1/2}$ ist. Sonst hätten übrigens auch gar nicht die Ergebnisse für die beiden Querschnitte in einer Figur zusammengefaßt werden dürfen.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität.

Über eine neue Form des Jaminschen Interferenzrefraktometers.

Von **F. F. Martens** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1930.)

1. Beim Jaminschen Interferenzgerät wird ein paralleles Strahlenbündel an der Vorderfläche und an der Rückfläche zweier planparalleler Platten reflektiert, die nahezu parallel zueinander angeordnet sind. Man kann nun, wie Fig. 1 zeigt, das an der ersten Platte a reflektierte Strahlenbündel durch zweimalige Reflexion in einem rechtwinkligen Prisma I, II umleiten und dann an der zweiten Platte b reflektieren lassen. Dadurch erreicht man zwei Vorteile. Die beiden Platten a und b können zusammen-

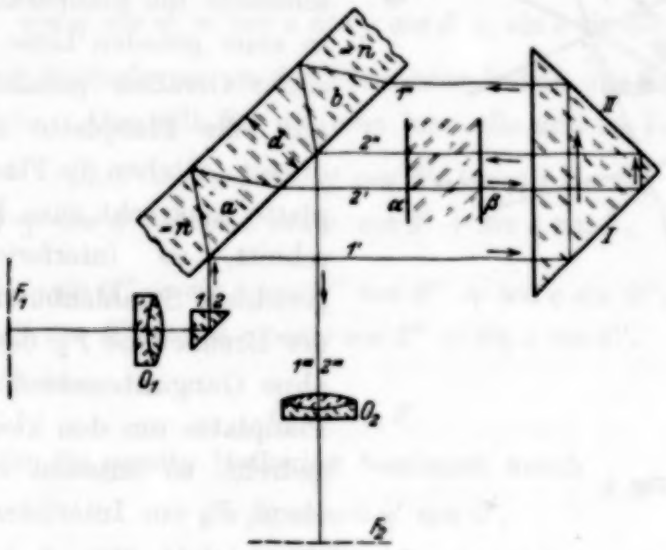


Fig. 1.

hängen, und die zu untersuchende Stoffschicht $\alpha\beta$ wird zweimal von demselben Strahlenbündel durchlaufen. Dadurch wird die Anordnung bei gleicher Empfindlichkeit nur etwa halb so lang als das Jaminsche Gerät und weniger durch Erschütterungen beeinflußt.

2. Die Wirkung des rechtwinkligen Prismas I, II ist, wenn die Prismenform mathematisch genau ist, folgende:

Die beiden einander parallelen Bündel 1′, 2′ sind nach der Umleitung zwei einander parallele Bündel 1″, 2″. Der Gangunterschied zwischen 1″, 2″ ist der gleiche wie der zwischen 1′, 2′.

Die Spuren (Projektionen) der einfallenden Bündel 1′, 2′ und der umgeleiteten Bündel 1″, 2″ im Prismenhauptschnitt (d. h. einer zu den Prismenkanten senkrechten Ebene) bilden mit den Einfallsloten (d. h. den Normalen zur Hypotenusenfläche) gleiche Winkel. Anders verhält es sich mit den Winkeln zwischen einem einfallenden Strahl und seiner Spur und einem umgeleiteten Strahl und seiner Spur. Diese Winkel sind von gleichem Zahlenwert, liegen aber auf verschiedenen Seiten des Prismenhauptschnitts. Wenn der einfallende Strahl gegen den Prismenhauptschnitt abfällt, so fällt auch der umgeleitete Strahl gegen den Prismenhauptschnitt ab.

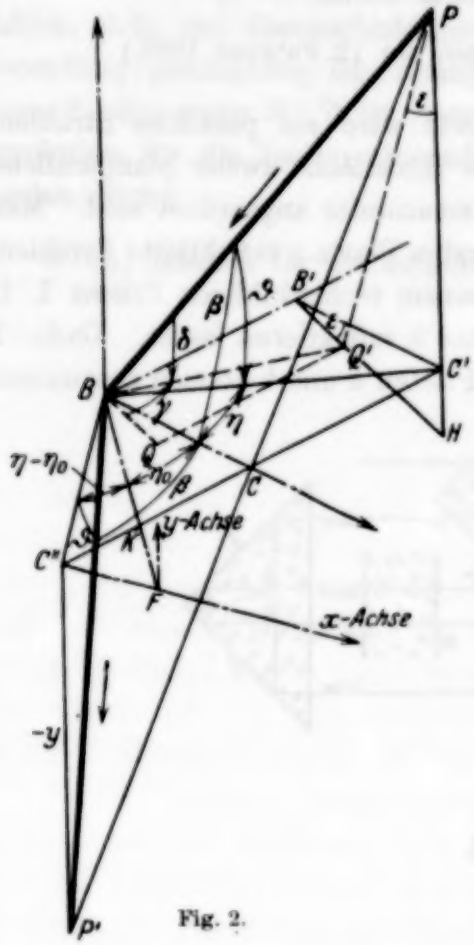


Fig. 2.

3. Der Prismenhauptschnitt schneidet die planparallele Platte ab in einer geraden Linie. Um eine zu dieser Geraden parallele Achse sei nun die Planplatte drehbar angeordnet. Stehen die Flächen der Planplatte senkrecht zum Prismenhauptschnitt, so interferieren beliebig gerichtete Strahlenbündel in Punkten der Brennebene F_2 des Objektivs O_2 ohne Gangunterschied. Ist aber die Planplatte um den kleinen Winkel ε gedreht, so entsteht in der Brennebene F_2 ein Interferenzbild.

Der Gangunterschied der Strahlenbündel 1′, 2′ ist bekanntlich

$$2\,n\,d\cos\beta_1' = 2\,d\sqrt{n^2 - n^2\sin^2\beta_1'} = 2\,d\sqrt{n^2 - 1 + \cos^2\beta_1},$$

worin n die Brechungszahl des Plattenstoffes und d die Plattendicke, β_1' der Reflexionswinkel innerhalb der Platte und β_1 der Reflexionswinkel außerhalb der Platte ist.

Der Gangunterschied der zum zweiten Male reflektierten Strahlenbündel 1‴, 2‴ ist also

$$2\,d\left[\sqrt{n^2 - 1 + \cos^2\beta_1} - \sqrt{n^2 - 1 + \cos^2\beta_2}\right].$$

Ist dieser Gangunterschied gleich einem ganzen Vielfachen der Wellenlänge λ, so entsteht in der Brennebene F_2 ein heller Fleck. Die Bedingung für das Zustandekommen heller Flecke lautet also

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{n^2 - 1 + \cos^2\beta_1} - \sqrt{n^2 - 1 + \cos^2\beta_2} &= \pm q, \\ q = \frac{p\lambda}{2d}, \qquad p &= 0, 1, 2, 3 \ldots \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

4. Die Bestimmungsstücke η, ϑ und γ, δ des auf die Platte in B einfallenden Strahles PB stehen, wie Fig. 2 zeigt, in folgender Beziehung zueinander.

Die Projektion oder Spur des einfallenden Strahles PB sei $C'B$ im Prismenhauptschnitt, dagegen $Q'B$ in der Ebene, die BB' enthält und zur Platte senkrecht steht. Bildet man $PH = PC' + C'H$, so erhält man

$$\sin\delta = \sin\varepsilon\cos\eta\cos\vartheta + \cos\varepsilon\sin\vartheta.$$

Bildet man $B'H = B'Q' + Q'H$, so erhält man

$$\cos\eta\cos\vartheta = \cos\varepsilon\cos\gamma\cos\delta + \sin\varepsilon\sin\delta.$$

Bei beiden Reflexionen an der Planplatte haben die Größen ε und γ dieselben Werte. Also gilt für die eine bzw. die andere Reflexion

$$\left.\begin{aligned} \sin\delta' &= \sin\varepsilon\cos\eta'\cos\vartheta' + \cos\varepsilon\sin\vartheta', \\ \cos\eta'\cos\vartheta' &= \cos\varepsilon\cos\gamma\cos\delta' + \sin\varepsilon\sin\delta', \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} \sin\delta'' &= \sin\varepsilon\cos\eta''\cos\vartheta'' + \cos\varepsilon\sin\vartheta'', \\ \cos\eta''\cos\vartheta'' &= \cos\varepsilon\cos\gamma\cos\delta'' + \sin\varepsilon\sin\delta''. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Nach 2 ist nun

$$\delta'' = -\delta'. \tag{4}$$

Fall 1. Ist die zweite Reflexion bestimmt durch

$$\cos\beta_2 = \cos\eta'\cos\vartheta', \tag{5a}$$

so ist die erste bestimmt durch

$$\cos\beta_1 = \cos\eta''\cos\vartheta'' = \cos\varepsilon\cos\gamma\cos\delta'' + \sin\varepsilon\sin\delta''.$$

Dafür läßt sich wegen (4) schreiben

$$\cos\beta_1 = \cos\varepsilon\cos\gamma\cos\delta' - \sin\varepsilon\sin\delta'$$

oder

$$\cos\beta_1 = \cos\eta'\cos\vartheta' - 2\sin\varepsilon\sin\delta'$$

oder

$$\cos\beta_1 = \cos 2\varepsilon\cos\eta'\cos\vartheta' - \sin 2\varepsilon\sin\vartheta'. \tag{5b}$$

Fall 2. Ist die zweite Reflexion bestimmt durch

$$\cos\beta_2 = \cos\eta''\cos\vartheta'', \tag{6a}$$

so ist die erste bestimmt durch

$$\cos\beta_1 = \cos 2\varepsilon \cos\eta'' \cos\vartheta'' - \sin 2\varepsilon \sin\vartheta''. \tag{6b}$$

Man kann also in beiden Fällen schreiben

$$\cos\beta_2 = \cos\eta \cos\vartheta, \qquad \cos\beta_1 = \cos 2\varepsilon \cos\eta \cos\vartheta - \sin 2\varepsilon \sin\vartheta. \tag{7}$$

Hierin sind η und ϑ gleich den Bestimmungsstücken der zum zweiten Male an der Planplatte reflektierten und danach ins Beobachtungsfernrohr eintretenden Strahlen.

5. Wir stellen uns vor, daß der hintere Hauptpunkt des Fernrohrobjektivs im Reflexionspunkt B liege (s. Fig. 2). Der hintere Brennpunkt F sei so eingestellt, daß in ihm Strahlen vereinigt werden, für die $\vartheta = 0$ und $\eta = \eta_0$ sei. Die Brennebene wählen wir zur xy-Ebene eines rechtwinkligen Koordinatensystems, in dessen x-Achse sich alle Strahlen $\vartheta = 0$ vereinigen. Dann ist $\sin\vartheta = -y/BP''$ und

$$\cos\beta = \frac{BC}{P'B} = \frac{BK\cos\eta_0}{P'B} = \frac{(BF - KF)\cos\eta_0}{P'B}.$$

Da $BF = f$ die Brennweite des Objektivs und $KF = -x\,\mathrm{tg}\,\eta_0$ und $P'B = \sqrt{f^2 + x^2 + y^2}$, so wird

$$\cos\eta\cos\vartheta = \frac{f\cos\eta_0 + x\sin\eta_0}{\sqrt{f^2 + x^2 + y^2}}, \quad \sin\vartheta = \frac{-y}{\sqrt{f^2 + x^2 + y^2}}. \tag{8}$$

Gleichung (1) läßt sich nun in der Form schreiben

$$\sqrt{n^2 - 1 + \cos^2\beta_2}\left\{\sqrt{1 + \frac{\cos^2\beta_1 - \cos^2\beta_2}{n^2 - 1 + \cos^2\beta_2}} - 1\right\} = \pm q.$$

Bei Beschränkung auf den Fall kleiner Neigungswinkel ε wird

$$\cos^2\beta_1 - \cos^2\beta_2 = \pm 2q\sqrt{n^2 - 1 + \cos^2\beta_2}$$

oder

$$[\cos\beta_1 + \cos\beta_2]^2[\cos\beta_1 - \cos\beta_2]^2 = 4q^2[n^2 - 1 + \cos^2\beta_2].$$

Setzt man hierin die Werte (7) ein, so ergibt sich

$$[\cos\varepsilon\cos\eta\cos\vartheta - \sin\varepsilon\sin\vartheta]^2[\sin\varepsilon\cos\eta\cos\vartheta + \cos\varepsilon\sin\vartheta]^2 - [q/\sin 2\varepsilon]^2[n^2 - 1 + \cos^2\eta\cos^2\vartheta] = 0. \tag{9}$$

Setzt man hierin die Ausdrücke (8) ein, so erhält man

$$\left.\begin{aligned}&[\cos\varepsilon(f\cos\eta_0 + x\sin\eta_0) + y\sin\varepsilon]^2[\sin\varepsilon(f\cos\eta_0 + x\sin\eta_0) - y\cos\varepsilon]^2\\ &- c^2[(n^2 - 1)(f^2 + x^2 + y^2) + (f\cos\eta_0 + x\sin\eta_0)^2][f^2 + x^2 + y^2] = 0.\\ &c = p\lambda/4\varepsilon d,\ p = 0, 1, 2, 3\ldots\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

6. Fall 1. Die durch $c = 0$ bestimmten Punkte x, y bilden den hellen Streifen nullter Ordnung. Damit Gleichung (10) für $c = 0$ erfüllt ist, muß $y =$

$$y_0 = \operatorname{tg} \varepsilon \, (f \cos \eta_0 + x \sin \eta_0)$$

sein. Dieser Streifen ist also eine gerade Linie, welche die x-Achse im Punkte $x_0 = -f \operatorname{cotg} \eta_0$, die y-Achse im Punkte $y_0 = f \operatorname{tg} \varepsilon \cos \eta_0$ schneidet und gegen die x-Achse um den kleinen Winkel

$$\operatorname{tg} \varepsilon \sin \eta_0$$

ansteigt.

Fall 2. Ist p nicht $= 0$, sondern eine kleine ganze Zahl, so ist y klein gegen die Brennweite f. Dann sind die in Gleichung (10) vorkommenden Größen $y \sin \varepsilon$ und y^2 von sehr geringem Einfluß, und man kann statt (10) schreiben

$$\left.\begin{aligned} y_0 &= \operatorname{tg} \varepsilon \, (f \cos \eta_0 + x \sin \eta_0), \qquad \xi = x/f, \\ y - y_0 &= \pm c f \sqrt{1 + \xi^2} \sqrt{1 + \frac{(n^2 - 1)(1 + \xi^2)}{\cos^2 \eta_0 \, (1 + \xi \operatorname{tg} \eta_0)^2}}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Fall 3. Ist nicht nur y, sondern auch x klein gegen f, so wird

$$y - y_0 = \pm \frac{c \sqrt{n^2 - \sin^2 \eta_0}}{\cos \eta_0} \left[f - \frac{(n^2 - 1) \operatorname{tg} \eta_0}{n^2 - \sin^2 \eta_0} x \right]. \tag{12}$$

In nicht allzu großer Entfernung vom Koordinatenanfangspunkt sind die hellen Streifen gerade Linien, die symmetrisch zum Streifen nullter Ordnung verlaufen, bei einem bestimmten x gleiche Abstände voneinander haben und sich mit zunehmendem x dem Nullstreifen etwas nähern.

Ist $x = 0$, so ist

$$y - y_0 = \pm \frac{c \sqrt{n^2 - \sin^2 \eta_0}}{\cos \eta_0} f. \tag{13}$$

Ist z. B. $\eta_0 = 45^0$, so wird

$$y - y_0 = \pm \frac{p \lambda}{4 \varepsilon d} \sqrt{2 n^2 - 1} \, f. \tag{14}$$

Zum Schluß sei erwähnt, daß sich die Anordnung nicht nur zur Untersuchung von Brechungszahlen eignet, sondern auch zur Untersuchung eines Schallfeldes. Untersuchungen der letzteren Art hat A. Raps angestellt.

Der Zusammenhang der Diracschen und der Maxwellschen Gleichungen.

Von **Karl Bollert** in Berlin.

(Eingegangen am 22. Januar 1930.)

In einer früheren Arbeit* hat der Verfasser versucht, die Diracschen und die elektrodynamischen Gleichungen in Beziehung zu setzen. Der Grund, die dort eingeschlagenen Gedankengänge jetzt noch einmal wieder aufzunehmen, ist eine inzwischen erschienene Arbeit von Herrn Lanczos, in der das System der Diracschen Gleichungen durch ein einfacheres ersetzt wird. Der Verfasser zeigt nun, daß diese Lanczosschen Gleichungen sich als Spezialfall der Maxwellschen auffassen lassen, und zwar ist es derjenige Spezialfall, bei dem die beiden Gruppen der Maxwellschen Gleichungen identisch werden. Es läßt sich zeigen, daß in diesem Spezialfall Energie nur ausgesandt wird, wenn mindestens zwei Zustände im Atom mit verschiedenen Grundschwingungen angeregt sind, und daß diese Energie in Wellenform, deren Schwingungszahl durch die Differenz der Grundschwingungszahlen bestimmt ist, emittiert wird. Die Bezeichnungen sind so gewählt, daß alle Vektoren und Tensoren mit großen Buchstaben bezeichnet sind. In der Arbeit spielen außer diesen die Zerlegungsprodukte solcher Vektoren und Tensoren in komplexe Fourierreihen eine große Rolle. Die beiden Hälften solcher Fourierreihen enthalten die Zeitabhängigkeit in der Form $e^{2\pi i \nu_n t}$ und $e^{-2\pi i \nu_n t}$. Diese beiden Hälften sind, da alle Maxwellschen Vektoren reell sind, auch in den Koeffizienten konjugiert komplex. Es sei gestattet, sie als Halbvektoren bzw. als Halbtensoren zu bezeichnen und sie durch entsprechend kleine Buchstaben zu charakterisieren. Hierbei soll die zu einer Größe konjugiert komplexe durch einen darübergesetzten Stern von ihr unterschieden werden. Es ist also z. B. die erste Komponente der elektrischen Feldstärke

$$E_x = \sum_0^\infty{}_n e_{nx}\, e^{2\pi i \nu_n t} + \sum_0^\infty{}_n \overset{*}{e}_{nx}\, e^{-2\pi i \nu_n t} = e_x + \overset{*}{e}_x.$$

Diese beiden Größen e_x und $\overset{*}{e}_x$ sind also die zu E_x gehörigen beiden Halbvektoren. Ferner erweist es sich als praktisch, außer den schiefsymmetrischen Flächentensoren auch ihre dualen Werte in der Rechnung zu benutzen. Sie sollen durch ein darübergesetztes Inversionszeichen $\sim$ bezeichnet werden. Es ist also $F_{ik} = \widetilde{F}_{lm}$, wenn die Zeigerfolge $i\,k\,l\,m$ aus vier verschiedenen Zahlen besteht und eine gerade Permutation bildet.

Man kann im Anschluß an die Arbeit von Herrn Lanczos** den Diracschen Gleichungen in dem einfachsten Falle, daß kein Massenglied

* ZS. f. Phys. **55**, 409, 1929.

** Ebenda **57**, 447, 1929.

und keine Vektorpotentiale des äußeren Feldes vorhanden sind, folgende Form geben:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial X}{\partial l} - \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y} &= 0,\\
\frac{\partial Y}{\partial l} - \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z} &= 0,\\
\frac{\partial Z}{\partial l} - \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} &= 0,\\
\frac{\partial X}{\partial l} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} + \frac{\partial T}{\partial l} &= 0.
\end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Hier ist $l = cit$. Man muß also, wenn man zu den konjugiert komplexen Gleichungen übergeht, für $\frac{\partial}{\partial l}$ schreiben $-\frac{\partial}{\partial l}$ und nach unseren Festsetzungen in der Einleitung statt X, Y, Z, T setzen $\overset{*}{X}, \overset{*}{Y}, \overset{*}{Z}, \overset{*}{T}$, und erhält so vier weitere Gleichungen.

Herr Lanczos hat in seiner Arbeit einmal gezeigt, daß das System (1) invariant gegen Lorentztransformationen ist, und zweitens, daß es mit den Diracschen Gleichungen äquivalent ist. Man braucht nämlich in den acht Gleichungen nur jede ungerade mit i zu multiplizieren und zu der darüberstehenden zu addieren. Dann treten in den vier resultierenden Gleichungen nur folgende Kombinationen der abhängigen Variablen auf. $X + iY$, $\overset{*}{X} + i\overset{*}{Y}$, $Z + iT$, $\overset{*}{Z} + i\overset{*}{T}$. Setzt man sie der Reihe nach gleich $\psi_4, \psi_2, \psi_3, \psi_1$, so erhält man die Diracschen Gleichungen, wie sie bei Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik S. 172, Nr. 47, zu finden sind. Herr Lanczos hat seine Gleichungen auf sehr elegante Art aus einem einheitlichen Gesichtspunkt, der rein formaler Natur ist, abgeleitet. Hier soll nun versucht werden, dieselben durch eine rein physikalische Methode aus den Maxwellschen Gleichungen zu gewinnen. Für unseren Zweck wollen wir den drei ersten Gleichungen (1) eine bequemere Form geben. Statt X, Y, Z, T schreiben wir $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$, und statt x, y, z, l entsprechend x_1, x_2, x_3, x_4. Wir definieren dann sechs schiefsymmetrische Größen $f_{ik} = -f_{ki}$, $f_{ii} = 0$ (ik ist eine beliebige Zusammenstellung der Zahlen 1, 2, 3, 4) durch folgende Gleichungen:

$$f_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k}. \qquad (2a)$$

Die erste Gleichung im System (1) nimmt dann beispielsweise die Form an

$$f_{41} + f_{23} = 0,$$

oder, wenn man die dualen Werte von (2a) (siehe Einleitung) benutzt und also setzt $f_{23} = \tilde{f}_{41}$ oder $f_{41} = \tilde{f}_{23}$, so ergibt sich

$$f_{41} + \tilde{f}_{41} = 0$$

oder auch

$$f_{32} + \tilde{f}_{32} = 0.$$

Die drei ersten Gleichungen (1) kann man daher zusammenfassen in

$$f_{ik} + \tilde{f}_{ik} = 0. \tag{2b}$$

Das sind zwar sechs Gleichungen, die aber nur für drei zählen, da sie sich selbst dual sind. Hierzu tritt als vierte Gleichung noch die Normierungsbedingung

$$\mathrm{Div}\,\varphi = 0. \tag{2c}$$

Die Gleichungen (2) sollen nun mit den Maxwellschen identisch sein. Die letzteren lauten

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial B}{c\,\partial t} + \mathrm{rot}\,E = 0, \quad &\text{(IIIa)} \qquad \mathrm{div}\,B = 0, \\ \frac{\partial D}{c\,\partial t} - \mathrm{rot}\,H = -\frac{S}{c}, \quad &\text{(IIIb)} \qquad \mathrm{div}\,D = \varrho. \end{aligned}\right\} \tag{IIIc}$$

Auf den ersten Anblick erscheint das fast unmöglich. Wir zählen einige Schwierigkeiten auf. In den Maxwellschen Gleichungen spielen ein Vierervektor, der elektrische Strom, und zwei Flächentensoren mit den Komponenten B und E bzw. D und H die Rolle der abhängigen Variablen. Die vier Größen φ_i können keine Vektoren im eigentlichen Sinne sein. Ferner sind die Maxwellschen Vektoren alle reell, die Größen φ_i dagegen komplex imaginär. Weiter sind die Maxwellschen Größen durch kausale Gleichungen verbunden, während die Größen φ_i nach der allgemeinen Auffassung nur statistische Bedeutung haben, und zuletzt soll die Zeitabhängigkeit der φ_i von der Form $e^{\pm 2i\nu_n t}$ sein, während die der Maxwellschen reell ist. Die Unkenntnis der eigentlichen Natur der Diracschen Variablen wird bekanntlich durch eine Gebrauchsanweisung wieder gutgemacht, die diese Zeitabhängigkeit vorschreibt. Hierdurch wird zu den unbekannten vier Funktionen noch der Parameter ν_n eingeführt. Die Gleichungen sind nun so gebaut, daß sie diesen Parameter in einer diskreten Folge von Werten mit festlegen. Diese Grundschwingungen des Systems sind aber den Spektrallinien nicht direkt zugeordnet. Man muß aus je zwei von ihnen die Differenz bilden, um eine Spektrallinie zu erhalten. Wir haben diese sehr bekannten Tatsachen hier angeführt, weil das, was hier kurz Gebrauchsanweisung genannt ist, einen integrierenden Bestandteil der wellenmechanischen Gleichungen bildet

und deswegen bei einer Ableitung aus den elektrodynamischen mit verifiziert werden muß. Hier ist nun der Punkt, wo unsere Ableitung einsetzen kann. Dieses Termdifferenzgesetz ist sicher nicht schon von vornherein eine Folge der Maxwellschen Gleichungen. Man denke nur an die Hertzschen Wellen. Aber es könnte in einem Spezialfall die nach den Maxwellschen Gleichungen ausgesandte Energie von solcher Form sein, daß das Termdifferenzgesetz erfüllt ist. Diesen Spezialfall hätten wir zunächst ins Auge zu fassen.

Die aus den Gleichungen (III) sich ergebende Divergenzgleichung für den Energiestrom lautet

$$E\frac{\partial D}{\partial t} + H\frac{\partial B}{\partial t} + (E\,S) + c\,\mathrm{div}\,[E\,H] = 0. \qquad \text{(IV)}$$

Sie soll zunächst für den leeren Raum spezialisiert werden, indem $S = 0$ und $E = D$ und $B = H$ gesetzt wird. Dieser Fall ist zwar für die Quantenmechanik von geringerem Interesse. Es wird sich aber zeigen, daß der allgemeine Fall sich formal auf diesen einfacheren zurückführen läßt. Die Gleichung (IV) nimmt dann die Form an

$$\frac{\partial \frac{1}{2}(E^2 + H^2)}{\partial t} + c\,\mathrm{div}\,[E\,H] = 0. \qquad \text{(V)}$$

Der Gedanke, der unserer Ableitung zugrunde liegt, ist nun folgender: es soll der Wert für die Energiedichte und für die drei Komponenten des Poyntingschen Vektors die Zeitabhängigkeit nur so enthalten, wie sie das Termdifferenzgesetz fordert. Um diese Forderung rechnerisch zu fassen, denken wir für einen bestimmten Zeitabschnitt T die Vektoren E und H durch Entwicklung in komplexe Fourierreihen in Halbvektoren zerlegt, indem wir, was diesen Begriff betrifft, auf die Bemerkung in der Einleitung verweisen. Eine solche Entwicklung ist mathematisch unter allen Umständen statthaft. Sie wird aber physikalisch nur dann einen Sinn haben, wenn entweder die Zeitspanne T einen solchen besitzt oder wenn die Koeffizienten der Fourierreihen von T unabhängig sind.

Es soll also gesetzt werden

$$E = e + \overset{*}{e}, \qquad H = h + \overset{*}{h},$$

wo e und h die Zeitabhängigkeit nur in der Form $e^{2\pi i \nu_n t}$ und $\overset{*}{e}$ und $\overset{*}{h}$ nur in der Form $e^{-2\pi i \nu_n t}$ enthalten. Wenn man diese Halbvektoren in (V) einführt, so ergibt sich die Energiedichte

$$\frac{E^2 + H^2}{2} = \frac{e^2 + h^2}{2} + \frac{\overset{*}{e}^2 + \overset{*}{h}^2}{2} + e\,\overset{*}{e} + h\,\overset{*}{h}$$

und der Poyntingsche Vektor

$$c[EH] = c[eh] + c[\overset{*}{e}\overset{*}{h}] + c[e\overset{*}{h}] + c[\overset{*}{e}h].$$

Das Termdifferenzgesetz fordert, daß $e^2 + h^2 = 0$ und $[eh] = 0$ und für die konjugiert komplexen Größen zwei entsprechende Gleichungen sind. Die Gleichung $[eh] = 0$ bedeutet, daß die Halbvektoren e und h proportional sind. Also, wenn m der Proportionalitätsfaktor ist, etwa

$$h = me,$$
$$\overset{*}{h} = \overset{*}{m}\overset{*}{e}.$$

Setzt man diese Werte in $e^2 + h^2 = 0$ und $\overset{*}{e}^2 + \overset{*}{h}^2 = 0$ ein, so erhält man $m = i$, $\overset{*}{m} = -i$, oder umgekehrt.

Die beiden Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} ie - h &= 0, \\ i\overset{*}{e} + \overset{*}{h} &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI)}$$

stellen nun schon sechs von den Lanczosschen Gleichungen, nämlich die für drei Gleichungen zählenden Gleichungen (2b) sowie deren konjugierte dar. Wegen (IIIa) kann man nämlich stets E und H als Rotoren eines Vierervektors auffassen, dessen Komponenten wir mit F_x, F_y, F_z, F_0 bezeichnen wollen und den wir zum Unterschied von dem Vektorpotential Φ_i des äußeren Feldes das Vektorpotential des inneren Feldes nennen wollen. Es kann nämlich nicht willkürlich vorgegeben werden, sondern hängt mit dem Bau des Elektrons zusammen. Es ist bekanntlich

$$\left.\begin{aligned} E &= -\frac{\partial F}{c\,dt} - \operatorname{grad} F_0, \\ H &= \operatorname{rot} F. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII)}$$

Diese Gleichungen zerfallen, wenn man die Halbvektoren einführt, in folgende: $e = -\dfrac{\partial f}{c\,\partial t} - \operatorname{grad} f_0$, $h = \operatorname{rot} f$ und die beiden konjugierten. Es ist also

$$ie = +\frac{\partial f}{\partial l} - \operatorname{grad}(if_0) \quad \text{und} \quad i\overset{*}{e} = -\frac{\partial \overset{*}{f}}{\partial l} - \operatorname{grad}(-i\overset{*}{f_0}),$$
$$h = \operatorname{rot} f, \qquad \overset{*}{h} = \operatorname{rot}\overset{*}{f}.$$

Die vier Größen f_x, f_y, f_z, if_0 und $\overset{*}{f_x}$, $\overset{*}{f_y}$, $\overset{*}{f_z}$, $-i\overset{*}{f_0}$ bilden nun zwei konjugierte Halbvektoren, die man mit den acht Lanczosschen Größen φ_i und $\overset{*}{\varphi_i}$ identifizieren kann.

Damit sind sechs von den Gleichungen (2) aus den Maxwellschen abgeleitet. Die beiden Normierungsbedingungen (2c) ergeben sich, wenn

man dem durch (VII) noch nicht eindeutig definierten Vektor F die Divergenzbedingung auferlegt, denn aus Div $F = 0$ folgt wieder div $\varphi = 0$ und div $\overset{*}{\varphi} = 0$. Das geschieht in der Maxwellschen Theorie bekanntlich nur aus Zweckmäßigkeitsrücksichten. Hier dagegen haben wir keine andere Wahl, denn zu (2b) gehört (2c) notwendig dazu, wenn das ganze System (2) lorentzinvariant sein soll.

Der Sinn von (VI) ist folgender: Führt man in die beiden Gruppen der Maxwellschen Gleichungen (IIIa) und (IIIb) die Halbvektoren ein, so erhält man

$$\frac{\partial h}{c\,dt} + \operatorname{rot} e = 0, \quad \frac{\partial e}{c\,\partial t} - \operatorname{rot} h = 0$$

und die beiden konjugierten Formen. Durch (VI) werden die beiden Gruppen identisch:

$$\frac{i\,\partial e}{c\,\partial t} + \operatorname{rot} e = 0 \quad \left(\text{oder auch } \frac{i\,\partial h}{c\,\partial t} + \operatorname{rot} h = 0\right).$$

Man sieht aber zuletzt, daß, wenigstens in unserem Spezialfall, das der klassischen Elektrodynamik zunächst so fremd erscheinende Termdifferenzgesetz tief in ihrem Wesen begründet ist. Eine Lösung dieser eigenartigen Gleichungen geben wir am Schluß der Arbeit.

Die Diracschen Gleichungen im allgemeinen Fall. Der Verfasser hat sich veranlaßt gesehen, bei der Behandlung des allgemeinen Falles wieder zu den eigentlichen Diracschen Gleichungen zurückzukehren. Der Grund ist der, daß das Termdifferenzgesetz sich nur auf Gleichungen anwenden läßt, die nur Halbvektoren der einen Art, also entweder nur die Zeitabhängigkeit in der Form $e^{+2\pi i \nu_i t}$ oder nur in der Form $e^{-2\pi i \nu_i t}$ enthalten. Es empfiehlt sich aber auch hier, diese Gleichungen in der Form des Herrn Lanczos zu schreiben. Wir brauchen zwei Quadrupel von Größen $\varphi_1', \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ und $\varphi_1', \varphi_2', \varphi_3', \varphi_4'$. Aus ihnen bilden wir mit Hinzunahme der vier Vektorpotentiale des äußeren Feldes am Elektronenort

$$\Phi_1 = \frac{e A_x}{c h}, \quad \Phi_2 = \frac{e A_y}{c h}, \quad \Phi_3 = \frac{e A_z}{c h}, \quad \Phi_4 = \frac{e i}{c h} \varphi$$

folgende Funktionen:

$$f_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} + i(\varphi_k \Phi_i - \varphi_i \Phi_k), \qquad \text{(IIa)}$$

und ebenso für die gestrichenen Größen entsprechende f_{ik}'. Unsere Diracschen Gleichungen beginnen mit $f_{ik} + \widetilde{f_{ik}}$ wie im vorher behandelten Falle. Es fehlt noch das Massenglied. Wir wollen ihm aus formalen

Gründen, die sich später auch als sachlich berechtigt erweisen werden, eine ähnliche Form geben wie den Anfangsgliedern $f_{ik} + \widetilde{f_{ik}}$. Zu dem Zweck bilden wir aus den drei ersten Komponenten $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ eine Art Flächentensor, der sich selbst dual ist. Es sei

$$\varphi_m = \varphi_{4m} = \varphi_{ik}.$$

Hier ist $i\,k\,m$ eine Permutation der Zahlen 1 2 3 die aber so gewählt werden muß, daß die Zeigerstellung $_{i\,k\,4\,m}$ aus der normalen durch eine gerade Anzahl von Umstellungen hervorgegangen ist. Die Diracschen Gleichungen lauten nun folgendermaßen:

$$\left.\begin{aligned} f_{ik} + \widetilde{f_{ik}} + \frac{mc}{h}\overset{*}{\varphi}'_{ik} &= 0, \\ f'_{ik} + \widetilde{f'_{ik}} - \frac{mc}{h}\overset{*}{\varphi}_{ik} &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IIb)}\dagger$$

Man hat, um sie in der üblichen Form zu erhalten, folgende Zuordnung vorzunehmen:

$$\varphi_1 = \psi_4, \quad \varphi_2 = -i\psi_4, \quad \varphi_3 = \psi_3, \quad \varphi_4 = -i\psi_3,$$
$$\varphi'_1 = \overset{*}{\psi}_2, \quad \varphi'_2 = +i\overset{*}{\psi}_2, \quad \varphi'_3 = \overset{*}{\psi}_1, \quad \varphi'_4 = +i\overset{*}{\psi}_1.$$

Durch Einsetzen überzeugt man sich, daß (2b), obwohl das System scheinbar aus sechs Gleichungen besteht, doch völlig identisch mit den Diracschen Gleichungen ist. Man sieht auch dann, daß die Normierungsbedingung, die hier lautet

$$\mathrm{Div}\,\varphi_i + i\,\varphi_i \Phi_i + \frac{mc}{h}\overset{*}{\varphi}'_4 = 0, \qquad \text{(IIc)}$$

schon unter den Gleichungen (2b) enthalten ist.

Der Verfasser hat das System (2b) erhalten durch Zerlegung der Lanczosschen Variablen in den Gleichungen (54) auf S. 459 in Halbvektoren.

Wir wenden uns nun zu unserer eigentlichen Aufgabe.

Die Genugtuung über die vollständige Zwangsläufigkeit der Deduktion bis hierhin wird erheblich eingeschränkt, wenn man bedenkt, daß es sich bei dem eben behandelten Spezialfall noch nicht um ein eigentliches Quantenproblem handelt. Man erkennt das schon daran, daß bis jetzt das Wirkungsquantum h noch nicht auftrat. Wir wenden uns jetzt der Frage zu, in welchem Verhältnis die unverstümmelten Gleichungen (I) und (II) zu den vollständigen Gleichungen (III) stehen. Da müssen wir

† In der zweiten Gleichung sind für die Vektorpotentiale des äußeren Feldes die konjugiert-komplexen $-i\overset{*}{\Phi}_i$ zu setzen.

gleich zu Beginn bemerken, daß (I) und (II) selbst schon ein spezielles Problem darstellen, denn das Mehrelektronenproblem kann durch sie gar nicht erfaßt sein. Es wird sich daher auch nur zeigen lassen, daß (I) und (II) spezielle Lösungen von (III), und zwar, wie schon jetzt bemerkt werden soll, sehr einfache und naheliegende sind. Um das zu beweisen, ist es nötig, auf die Natur der elektrodynamischen Gleichungen überhaupt und ebenso auf die der Quantenprobleme etwas allgemeiner einzugehen. Wir folgen in dem ersten Fall Herrn Weyl: Raum, Zeit, Materie, § 25. Herr Weyl schildert das Wesen der Elektrodynamik, gleichgültig, ob man die Maxwellsche oder die Lorentzsche oder die Miesche im Auge hat, folgendermaßen: Es gibt da eine Materie „Elektrizität", die durch einen Viererstrom S_i dargestellt ist. Seine Eigengesetzlichkeit wird ausgesprochen durch die Gleichung

$$\frac{\partial S_i}{\partial x_i} = 0 \tag{1}$$

und ein elektromagnetisches Feld, das durch einen Flächentensor G_{ik} erster Stufe beschrieben wird. Seine sechs Komponenten gehorchen den vier Gleichungen:

$$\frac{\partial G_{ik}}{\partial x_i} = 0 \tag{2}$$

[bei uns (IIIa) und die erste Gl. (IIIc)].

Die notwendige und hinreichende Bedingung, damit (1) erfüllt ist, ist

$$S_i = \frac{\partial H_{ik}}{\partial x_i} \tag{3}$$

[bei uns (IIIb) und die zweite Gl. (IIIc)],

wo H_{ik} ein ganz beliebiger Flächentensor erster Stufe sein kann.

Die Feldgleichung (2) dagegen erfordert, daß

$$\widetilde{G_{ik}} = \widetilde{\mathrm{Rot}_{ik}\, G} \tag{4}$$

ist, wo G einen beliebigen Vierervektor darstellt. Das Problem stellt sich nun so: welche Gleichungen bestehen zwischen G_{ik} und H_{ik}?

Wir fragen nach den einfachsten Ausfüllungen dieses Schemas. Der denkbar einfachste Fall ist der, daß $G_{ik} = H_{ik} = \mathrm{Rot}_{ik}\, G$ (Lorentz), und noch einfacher als selbst die Lorentzschen Gleichungen, daß obendrein $\alpha G = S$, das heißt also, die beiden Flächenvektoren sind nicht nur wie bei Lorentz Rotoren, sondern sie sind Rotoren des schon vorhandenen Vierervektors S. Die Größe α muß aus dimensionellen Gründen hinzugefügt werden. Setzt man sie $= \frac{m^2 c^2}{h^2}$, so würde, wenn man

in (3) für H_{ik} den Wert $\frac{\mathrm{Rot}_{ik} S}{\alpha}$ einführt, sich für jede Komponente S eine Schrödingersche Wellengleichung (ohne äußere Vektorpotentiale) ergeben. Eine solche Gleichung wie $\alpha G = S$, durch die die S noch auf andere Weise als durch die elektrodynamischen Gleichungen Funktionen der G werden, wollen wir, wie Herr Lanczos, eine Rückkopplung nennen. Eine solche ist für die Quantenprobleme charakteristisch, denn bei ihnen können ja die Verteilung und die Bewegung der Elektrizität nicht vorgegeben werden, auch nicht für eine Anfangszeit, da es sich hier um die experimentellen Eingriffen entrückten Strömungen im Atom und Elektron selber handelt. Sie müssen sich aus den Gleichungen von selbst ergeben. Was dagegen bei einem Quantenproblem vorgegeben werden kann, sind (bis zu einem gewissen Grade) die Vektorpotentiale A des äußeren Feldes, also die Fremdstrahlung, die man zum Beispiel bei Dispersionsversuchen auf eine Atomgruppe fallen läßt. Damit kommen wir schon zu unserem Fall. Die Tensoren $\widetilde{G_{ik}}$ und H_{ik} werden sich im einfachsten Fall von zwei Vierervektoren ableiten, dem äußeren und dem inneren Vektorpotential, und außerdem muß zwischen dem inneren Vektorpotential und dem Viererstrom ein System von Rückkopplungsgleichungen bestehen, das von den elektrodynamischen Gleichungen verschieden ist. Unter diesen einschränkenden Bedingungen soll jetzt wieder mit Benutzung des Termdifferenzgesetzes aus (III) das System (II) abgeleitet werden. Eine Folge des Termdifferenzgesetzes ist die, daß die abhängigen Variablen der quantenmechanischen Gleichungen nur Halbvektoren sein können, die man trotz der linearen Beschaffenheit der Gleichungen nicht durch gewöhnliche Vektoren ersetzen kann. Es stört da immer ein Vorzeichen [vgl. etwa das System (VI)]. Hierdurch sind also die quantenmechanischen Gleichungen wesentlich von den allgemeineren Maxwellschen unterschieden, denn diese kann man beliebig in Halb- oder in Vollvektoren schreiben. Um also das ganze System einheitlich zu gestalten, muß man auch die Maxwellschen Gleichungen in Halbvektoren schreiben. Das sei durch Ersetzen der großen Buchstaben durch kleine bei (1) bis (4) geschehen. Außerdem sei es gestattet, da jetzt alle Vektoren und Tensoren (mit alleiniger Ausnahme des die Fremdstrahlung darstellenden Vektors A) halbiert sind und also keine Verwechslung möglich ist, das „Halb-“ zu unterdrücken.

Wir suchen nun eine vollständige Lösung von (1) bis (4). Zu ihrer Bildung stehen nach unserer Bemerkung oben nur die Vektoren g und A zur Verfügung. Wir benötigen aus ihnen abgeleitete Flächentensoren

erster Stufe. Es kommen also in Frage $\operatorname{Rot} g$, $\operatorname{Rot} A$, $[g\,A]$ und ihre dualen Werte $\widetilde{\operatorname{Rot} g}$, $\widetilde{\operatorname{Rot} A}$, $\widetilde{[g\,A]}$. Für $\widetilde{g_{ik}}$ in (1) sind die beiden einzigen Lösungen also entweder $\widetilde{\operatorname{Rot}_{ik} G}$ oder $\widetilde{\operatorname{Rot}_{ik} A}$, sowie ein lineares Aggregat von beiden. Am Schluß unserer Ableitung wird sich zeigen, daß man alle etwa auftretenden multiplikativen Konstanten, die nicht aus dimensionellen Gründen nötig sind, gleich 1 setzen muß, wenn man lorentzinvariante Gleichungen haben will. Wir wollen sie daher von vornherein unterdrücken. Es ist dann

$$\widetilde{g_{ik}} = \widetilde{\operatorname{Rot}}_{ik}(g + A).$$

Für h_{ik} kommt jeder Flächentensor in Frage. Wir setzen h_{ik} gleich einem linearen Aggregat der noch zur Verfügung stehenden

$$h_{ik} = \operatorname{Rot}_{ik}(g + A) + \underset{ik}{\beta}[g\,A] + \underset{ik}{\beta}\widetilde{[g\,A]}$$

Hier muß die Konstante β aus dimensionellen Gründen hinzugefügt werden†. Sie hat, wie sich gleich zeigen wird, den Wert $-\frac{ie}{ch}$. Damit ergibt sich hier auch die Notwendigkeit, eine neue universelle Konstante h, die die Dimension einer Wirkung hat, in die Gleichungen einzuführen, denn aus den schon vorhandenen m, e, c läßt sich kein Ausdruck zusammenstellen von der gewünschten Dimension. Die Werte für $\widetilde{g}_{ik}$ und h_{ik} lassen sich noch vereinfachen mit Hilfe der Identität $[g\,A] = [g + A,\, A]$. Es kommen die beiden Vektorpotentiale dann nur noch in der Verbindung $g + A$ und A vor. Für $g + A$ schreiben wir φ, für $\frac{e\,A}{ch}$ usw. die Größe Φ_i und erhalten als endgültige Werte

$$\widetilde{g}_{ik} = \widetilde{\operatorname{Rot}_{ik}\varphi}, \tag{5}$$

$$h_{ik} = \operatorname{Rot}_{ik}\varphi + \underset{ki}{i}[\varphi\,\Phi] + \underset{ki}{i}\widetilde{[\varphi\,\Phi]}. \tag{6}$$

Wir wenden uns zum Schluß der Frage nach der Natur der Rückkopplungsgleichungen für s mit φ zu. Eine direkte Kopplung $\alpha\varphi = s$ ist nicht möglich, denn aus $\operatorname{Div} s = 0$ würde folgen $\operatorname{Div}\varphi = 0$, und daß es nur möglich, wenn wie in dem zuerst behandelten Spezialfall kein Massenglied und keine Potentiale Φ vorhanden sind. Im allgemeinen

† An und für sich wäre es möglich, zu dem Ausdruck für h_{ik} noch $\operatorname{Rot}_{ik}\widetilde{(g+A)}$ hinzuzufügen, da aber $\frac{\partial \operatorname{Rot}_{ik}\widetilde{(g+A)}}{\partial x_k} = 0$ ist, würde das an dem System (3) nichts ändern.

Fall muß diese Gleichung die Form (IIc) haben. Wenn nun φ und s nicht einfach proportional sind, muß wegen Div $s = 0$ der Vektor s sich noch auf eine andere Weise als in der Gruppe (IIIb) als Divergenz eines Flächentensors erster Stufe darstellen lassen. Das ist in der Tat der Fall. Wegen (IIb) bilden die drei ersten Komponenten von φ einen besonderen, sich selbst dualen Flächentensor, den wir dort aus formalen Gründen schon eingeführt hatten. Man vergleiche die Nebenbedingungen $\overset{*}{\varphi}_{ik} = \overset{*}{\varphi}_{4m} = \overset{*}{\varphi}_{m}$. Wir müssen als Kopplungsgleichungen mit Rücksicht auf das Folgende setzen

$$s = \gamma \frac{\partial \overset{*}{\varphi}_{ik}}{\partial x_k} \text{ mit } \gamma = -\frac{mc}{h}. \tag{7}$$

(5), (6), (7) sind unsere quantenmechanischen Lösungen der Maxwellschen Gleichungen.

Wir zeigen jetzt, daß aus (1) bis (7) mit Hilfe des Termdifferenzgesetzes die Diracschen Gleichungen (IIb) folgen. Die Divergenzgleichung (IV) für den Energiestrom lautet

$$E \frac{\partial D}{\partial t} + H \frac{\partial B}{\partial t} + [E S] + c \operatorname{div} [E H] = 0.$$

Der Ausdruck $(E S)$ stellt in der gewöhnlichen Anwendnng der Maxwellschen Gleichung die von dem elektrischen Strom erzeugte Joulesche Wärme dar. Bei unserem Problem gibt es diese Energieform nicht. Es muß sich daher $(E S)$ irgendwie in die Divergenzgleichung mit einbeziehen lassen. Das hat Herr Mie bekanntlich dadurch erreicht, daß er $(E S)$ noch auf eine andere Weise einer Divergenz gleichsetzt, und der Verfasser ist ihm in seiner ersten Arbeit auf diesem Wege gefolgt. Man stößt dabei auf große Schwierigkeiten. Alle diese sind mit einem Schlage beseitigt durch die Gleichungen (7), denn wenn s schon selbst gleich der Divergenz eines Flächentensors ist, kann man die beiden Seiten von (3) zusammenfassen und erhält

$$\frac{\partial \left(h_{ik} + \frac{mc}{h} \overset{*}{\varphi}_{ik} \right)}{\partial x_k} = 0. \tag{8}$$

Wir fügen die erste Gruppe der Maxwellschen Gleichungen hinzu:

$$\frac{\partial \tilde{g}_{ik}}{\partial x_k} = 0.$$

Um aus (8) und den konjugierten Gleichungen die Maxwellschen in eigentlichen Vektoren zu erhalten, muß man berücksichtigen, daß die

Maxwellschen Gleichungen in relativistischer Schreibweise teils reelle, teils rein imaginäre Gleichungen sind (vgl. etwa v. Laue, Relativitätsprinzip Bd. 1, 4. Aufl., S. 167/68). Im ersten Falle muß man daher zu (8) die konjugierte Gleichung addieren, im zweiten subtrahieren. Die drei ersten Gleichungen aus jeder der beiden Gruppen lauten also

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{g}_{ik}}{\partial x_k} - \frac{\partial \overset{*}{\overline{g}}_{ik}}{\partial x_k^*} &= 0, \quad i = 1, 2, 3, \\ \frac{\partial h_{ik} + \frac{mc}{h}\overset{*}{\varphi}'_{ik}}{\partial x_k} + \frac{\partial\left(\overset{*}{h}_{ik} + \frac{mc}{h}\varphi'_{ik}\right)}{\partial x_k^*} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

oder in gewöhnlicher Schreibweise

$$\begin{aligned} \frac{\partial iB}{c\partial t} + \operatorname{rot} iE &= 0, \\ -\frac{\partial D'}{c\partial t} + \operatorname{rot}\ H' &= 0. \end{aligned}$$

Da $x_i = \overset{*}{x}_i$ für 1, 2, 3 und $x_4 = -\overset{*}{x}_4$ ist, also

$$\left.\begin{aligned} B_x = \tilde{g}_{14} + \overset{*}{\tilde{g}}_{14}, \quad B_y = \tilde{g}_{24} + \overset{*}{\tilde{g}}_{24}, \quad B_z = \tilde{g}_{34} + \overset{*}{\tilde{g}}_{34}, \\ -iE_x = \tilde{g}_{23} - \overset{*}{\tilde{g}}_{23}, \; -iE_y = \tilde{g}_{31} - \overset{*}{\tilde{g}}_{31}, \; -iE_y = \tilde{g}_{12} - \overset{*}{\tilde{g}}_{12} \end{aligned}\right\}$$

und

$$\left.\begin{aligned} H'_x = h_{23} + \frac{mc}{h}\overset{*}{\varphi}'_{23} + \overset{*}{h}_{23} + \frac{mc}{h}\varphi'_{23} \text{ usw.}, \\ -iD'_x = h_{14} + \frac{mc}{h}\overset{*}{\varphi}'_{14} - \overset{*}{h}_{14} - \frac{mc}{h}\varphi'_{14} \text{ usw.} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Damit ist der allgemeine Fall im wesentlichen auf den zuerst behandelten Spezialfall zurückgeführt. Das Termdifferenzgesetz ist erfüllt, wenn zwischen den Halbvektoren folgende Gleichungen bestehen:

$$\begin{aligned} -ie + h' &= 0, \qquad b - id' = 0, \\ +i\overset{*}{e} + h'^* &= 0, \qquad \overset{*}{b} + id'^* = 0. \end{aligned}$$

Führt man die Werte für diese Halbvektoren aus (10) ein, so ergibt sich

$$\tilde{g}_{ik} + h_{ik} + \frac{mc}{h}\overset{*}{\varphi}'_{ik} = 0$$

und die entsprechenden konjugierten.

Das ist aber zufolge (5) und (6) die erste Gruppe der Gleichungen (IIb). Die zweite erhält man ganz analog, indem man überall die Rolle der gestrichenen und der ungestrichenen Größen vertauscht und für γ in (7)

das entgegengesetzte Vorzeichen wählt. Man sieht, daß die ganze Gruppe der Diracschen Gleichungen zwei verschiedenen Lösungen der Maxwellschen Gleichungen entspricht. Es läßt sich leicht zeigen, daß, wenn die Diracschen Gleichungen erfüllt sind, auch jedes lineare Aggregat der beiden Lösungen (II b) dem Termdifferenzgesetz genügt. Außerdem erkennt man sofort, daß durch die Diracschen Gleichungen beide Gruppen der Maxwellschen wie früher identisch werden, und daß auch umgekehrt aus der Forderung der Identität sich die Diracschen ergeben, wenn man die Lösungen der Maxwellschen Gleichungen so ansetzt, wie wir es getan haben, und über die noch unbestimmten bleibenden Multiplikatoren in einfachster Weise verfügt. Was aber willkürlich bleibt, ist die Verteilung der Tensoren auf h_{ik} und s. Man könnte z. B., ohne an dem System etwas zu ändern, $i\,[_{ik}\varphi\,\Phi]$ und $i\,\overline{[_{ik}\varphi\,\Phi]}$ bei h_{ik} streichen und zu $\overset{*}{\varphi}_{ik}$ setzen.

Nachtrag.

Die Lösung der Gleichungen auf S. 373

$$\frac{i\,\partial e}{c\,\partial t} + \operatorname{rot} e = 0 \tag{1}$$

ist folgende, wenn wir annehmen, daß e nur von einer Schwingungszahl ν abhängt:

$$e = \operatorname{grad}\left(f(\alpha_1 x + \beta_1 y + \gamma_1 z)\right) e^{2\pi i \nu\left(t + \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{c}\right)}. \tag{2}$$

Hier ist f eine beliebige Funktion und $\alpha, \beta, \gamma, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ sind Konstante, zwischen denen drei Gleichungen bestehen. Diese erhält man, wenn man die Werte (2) in die gegebenen Gleichungen (1) einsetzt. Sie lauten

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= i\,\beta\,\gamma_1 - i\,\gamma\,\beta_1, \\ \beta_1 &= i\,\gamma\,\alpha_1 - i\,\alpha\,\gamma_1, \\ \gamma_1 &= i\,\alpha\,\beta_1 - i\,\beta\,\alpha_1. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Diese Gleichungen sind nur dann für Werte $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$, die nicht alle gleich Null sind, möglich, wenn die Determinante des Systems gleich Null ist. Es muß also $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$ sein. Weiter ergibt sich durch Multiplikation der Gleichungen mit $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ und ebenso mit α, β, γ und Addition

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1^2 + \beta_1^2 + \gamma_1^2 &= 0, \\ \alpha\,\alpha_1 + \beta\,\beta_1 + \gamma\,\gamma_1 &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{3a}$$

Wegen $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$ kann man diese drei Größen als Richtungskosinus einer ebenen Welle auffassen.

Da $E = e + \overset{*}{e}$ ist, so bedeutet die Gleichung $\alpha_1^2 + \beta_1^2 + \gamma_1^2 = 0$, daß die elektrische Energiedichte $E_x^2 + E_y^2 + E_z^2$ (und das gleiche gilt für die magnetische Energiedichte zufolge der Gleichungen $\frac{i\partial h}{c\partial t} + \operatorname{rot} h = 0$) keine Funktion von t ist. Es findet also keine Strahlung statt, wenn e nur von einer Schwingungszahl ν abhängt. Die allgemeine Lösung von (1) ist jedoch ein lineares Aggregat von (2), also im einfachsten Falle etwa

$$e = m \operatorname{grad} f_i\, e^{2\pi i \nu_i \left(t + \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{c}\right)} + n \operatorname{grad} f_k\, e^{2\pi i \nu_k \left(t + \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{c}\right)}.$$

Wie man leicht nachrechnet, ist in diesem Fall die Energiedichte nur eine Funktion von $(\nu_i - \nu_k)\, t$. Wir sind hier zum Ausgangspunkt unserer Arbeit zurückgekehrt. Aus $\alpha\alpha_1 + \beta\beta_1 + \gamma\gamma_1 = 0$ geht endlich durch Drehung des Koordinatensystems ($\alpha = \beta = 0$) hervor, daß die drei Vektoren e einer festen Ebene parallel sind ($\gamma_1 = 0$ und damit $e_z = 0$). Für diese spezielle Lage des Koordinatensystems lauten die Gleichungen (2)

$$e_x = g(x + iy)\, e^{2\pi i \nu \left(t + \frac{z}{c}\right)},\quad e_y = ig(x + iy)\, e^{2\pi i \nu \left(t + \frac{z}{c}\right)},\quad e_z = 0.$$

Das System stellt einen um die Z-Achse liegenden zylinderförmigen Wellenstrahl dar, dessen Querschnitt durch die Natur der Funktion g bestimmt ist.

Wir wollen zuletzt die im Mittel ausgesandte Gasamtenergie berechnen unter der Voraussetzung, daß diese nur von den Werten von f in unmittelbarer Nähe der Achse der elementaren Lichtstrahlen abhängt. Für die Punkte in der Nähe der Achse ist x, y, z annähernd gleich $r\alpha$, $r\beta$, $r\gamma$. Das Argument von f, der Ausdruck $\alpha_1 x + \beta_1 y + \gamma_1 z$, ist also annähernd $r(\alpha\alpha_1 + \beta\beta_1 + \gamma\gamma_1)$. Dieser Wert ist aber nach (3a) gleich Null. Entwickelt man also f in eine Reihe nach steigenden Potenzen des Arguments, so kann man sich für die Punkte in der Nähe der Achse auf das erste Glied $f(0)$ beschränken.

Man erhält unter dieser Voraussetzung für den elektrischen und magnetischen Vektor des in der Richtung $\alpha\beta\gamma$ angewandten Lichtstrahls folgende Werte:

$$E_x = \alpha_1 \sum_k f_k'(0) e^{2\pi i \nu_k \left(t - \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{c}\right)} + \overset{*}{\alpha}_1 \sum_k \overset{*}{f}_k'(0) e^{-2\pi i \nu_k \left(t - \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{c}\right)}, \tag{4}$$

oder wenn man für die Koeffizienten der α_1 Abkürzungen einführt

$$\left.\begin{aligned} E_x &= \alpha_1 S + \overset{*}{\alpha}_1 \overset{*}{S}, \\ E_y &= \beta_1 S + \overset{*}{\beta}_1 \overset{*}{S}, \\ E_z &= \gamma_1 S + \overset{*}{\gamma}_1 \overset{*}{S}. \end{aligned}\right\} \tag{4a}$$

Für H ergeben sich nach VI, S. 372, die Werte

$$\left.\begin{aligned} H_x &= -i\alpha_1 S + i\overset{*}{\alpha}_1 \overset{*}{S}, \\ H_y &= -i\beta_1 S + i\overset{*}{\beta}_1 \overset{*}{S}, \\ H_z &= -i\gamma_1 S + i\overset{*}{\gamma}_1 \overset{*}{S}. \end{aligned}\right\} \tag{4b}$$

Wir müssen jetzt das System (3) nach α_1, β_1, γ_1 auflösen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß wir jetzt, wo es sich um ausgesandtes Licht handelt, den $\alpha\beta\gamma$ in (4) das entgegengesetzte Vorzeichen wie in (3) gegeben haben. Wir erhalten für α_1, β_1, γ_1 drei verschiedene Lösungstripel, die man aus jeder der drei Reihen von folgendem Schema† entnehmen kann.

α_1	β_1	γ_1
$1-\alpha^2$	$-\gamma i-\alpha\beta$	$+\beta i-\alpha\gamma$
$+\gamma i-\alpha\beta$	$1-\beta^2$	$-\alpha i-\beta\gamma$
$-\beta i-\alpha\gamma$	$+\alpha i-\beta\gamma$	$1-\gamma^2$

(5)

Es soll für das in der ersten Reihe stehende Tripel die Rechnung durchgeführt werden.

Um die durch Interferenz sämtlicher Elementarwellen sich ergebenden Werte von E und H in einem bestimmten Punkt, x, y, z, zu erhalten, integrieren wir (4) über alle Raumrichtungen. Zu diesem Zwecke denken wir uns die α, β, γ durch Polarkoordinaten ersetzt.

$$\alpha = \cos\vartheta, \quad \beta = \sin\vartheta\cos\varphi, \quad \gamma = \sin\vartheta\sin\varphi.$$

Wir haben dann folgende Integrale zu bilden:

$$\overline{E_x} = \iint (\alpha_1 S + \overset{*}{\alpha}_1 \overset{*}{S}) \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \text{ usw.}$$

Hierfür schreiben wir kurz

$$\int (\alpha_1 S + \overset{*}{\alpha}_1 \overset{*}{S})\, d\omega.$$

Es genügt, wenn wir das Verfahren der Integration an einem Beispiel klarmachen. Nehmen wir

$$\overline{E_y} = \int (\beta_1 S + \overset{*}{\beta}_1 \overset{*}{S})\, d\omega$$

† Vgl. Balzer, Theorie der Determinanten § 14, 6.

oder nach (5) Reihe 1

$$\overline{E}_y = \int \left((-\gamma i - \alpha\beta) S + (\gamma i - \alpha\beta) \overset{*}{S} \right) d\omega.$$

Hierfür kann man schreiben

$$\overline{E}_y = \sum^k \int \left(\frac{\partial (S_k + \overset{*}{S}_k) c}{\partial z \, 2\pi \nu_k} + \frac{\partial^2 (S_k + \overset{*}{S}_k) c^2}{\partial x \partial y \, 4\pi^2 \nu_k^2} \right) d\omega.$$

Oder, da x, y, z die Koordinaten eines festen Punktes sind, durch Vertauschung von Integration und Differentiation

$$\overline{E}_y = \sum^k \frac{\partial}{\partial z} \int \frac{c\,(S_k + \overset{*}{S}_k)}{2\pi \nu_k} d\omega + \sum^k \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \int \frac{c^2 (S_k + \overset{*}{S}_k)}{4\pi^2 \nu_k^2} d\omega.$$

Außer diesen beiden Integralen taucht in $\overline{E}_x$ noch ein drittes auf, nämlich $\sum^k \int (S_k + \overset{*}{S}_k) \, d\omega$. Wir nennen diese A und die beiden anderen B und C und erhalten die gesuchten Mittelwerte in folgender Form:

$$\left.\begin{aligned} \overline{E}_x &= A + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \\ \overline{E}_y &= \frac{\partial B}{\partial z} + \frac{\partial^2 C}{\partial x \partial y}, \\ \overline{E}_z &= -\frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial^2 C}{\partial x \partial z}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Die Werte von H erhält man wieder, wenn man statt $S_k + \overset{*}{S}_k$ schreibt $-i S_k + i \overset{*}{S}_k$. Die Werte A, B, C ergeben sich durch folgende Überlegung: Zerlegen wir A, B, C spektral wie in (4) und ebenso (1)

$$-\frac{2\pi \nu_k}{c} e_k + \operatorname{rot} e_k = 0.$$

Diese Gleichung muß für jede Zerlegungskomponente von $\overline{E}$, die die Zeitabhängigkeit in der Form $+ 2\pi i \nu_k t$ enthält (und die duale für jede von der Form $- 2\pi i \nu_k t$) erfüllt sein. Wenn man diese Komponenten wirklich einsetzt, so erhält man als Bedingungsgleichung für $\int S_k \, d\omega$

$$\Delta \left(\int S_k \, d\omega \right) + \frac{4\pi^2 \nu_k^2}{c^2} \int S_k \, d\omega = 0 \text{ und die konjugierte.}$$

Diese Gleichung hat, wenn man verlangt, daß $\int S_k \, d\omega$ außer von t nur von r abhängt, die Lösung

$$\int S_k \, d\omega = c_k \frac{e^{2\pi i \nu_k \left(t - \frac{r}{c} \right)}}{r} \text{ und } \int \overset{*}{S}_k \, d\omega = \overset{*}{c}_k \frac{e^{-2\pi i \nu_k \left(t - \frac{r}{c} \right)}}{r}.$$

Durch Zusammensetzen erhält man hieraus die Größen A, B, C. Wir können nun die ausgesandte Energie einfach wie beim Hertzschen Sender berechnen. Da durch alle Kugeloberflächen um diesen herum die gleiche Menge strömt, kann man sich die Rechnung erleichtern, indem man den Radius der Kugel so groß wählt, daß man nur die höchsten Potenzen von r zu berücksichtigen braucht. In diesem Falle sind die gemittelten Werte von E von genau derselben Form wie die für die Elementarwellen (4a). Nur tritt statt S das Integral $\int S_k \, d\omega$ auf und statt α, β, γ die Funktionen $\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}$. Wir können also wieder die gleichen Schlüsse ziehen wie oben. Insbesondere sind die Vektoren $\overline{E}$ und $\overline{H}$ von gleichem absoluten Betrage $\sqrt{2(\alpha_1 \overset{*}{\alpha}_1 + \beta_1 \overset{*}{\beta}_1 + \gamma_1 \overset{*}{\gamma}_1) \int S_k \, d\omega \int \overset{*}{S}_k \, d\omega}$ und stehen aufeinander senkrecht. Beides folgt aus (3a). Der Poyntingsche Vektor ist also

$$c[\overline{E}\,\overline{H}] = c\,|\overline{E}|\,|\overline{H}|\sin 90^0 = c\,\overline{E}^2.$$

Für $\alpha_1 \overset{*}{\alpha}_1 + \beta_1 \overset{*}{\beta}_1 + \gamma_1 \overset{*}{\gamma}_1$ kann man nach leichter Umformung schreiben:

$$2(1 - \alpha^2) = 2\sin\vartheta^2,$$

die durch ein Flächenelement $d\sigma$ in der Zeit dt strömende Energie ist also

$$c\,\frac{4\sin\vartheta^2\, c_k\, c_{k'}\, e^{2\pi i(\nu_k - \nu_{k'})\left(t - \frac{r}{c}\right)}}{r^2}\, d\sigma\, dt.$$

Für die ganze Kugeloberfläche erhält man also

$$\tfrac{32}{3}\pi c\, c_k \overset{*}{c}_{k'}\, e^{2\pi i(\nu_k - \nu_{k'})\left(t - \frac{r}{c}\right)}\, dt. \tag{7}$$

Die in der Zeiteinheit im Mittel ausgesandte Energie ist daher $\frac{32}{3}\pi c\,|c_k^2|$, denn nur die von t freien Glieder $k = k'$ werden bei der Mittelbildung nicht Null.

Um dieses Resultat zu diskutieren, untersuchen wir noch die Beschaffenheit von Lösungen von (6) in solcher Nähe des Senders, daß man nur die niedrigsten Potenzen von r zu berücksichtigen braucht. Man erhält

$$\overline{E}_x = \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x^2}\, r\,C,\quad \overline{E}_y = \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x\,\partial y}\, r\,C,\quad \overline{E}_z = \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x\,\partial z}\, r\,C.$$

Diese Gleichungen besagen, daß das elektrische Feld in unmittelbarer Nähe des Senders durch einen Dipol vom Moment rC erregt wird, der in der Richtung der x-Achse liegt. Das letztere ist natürlich die Folge davon, daß wir unter den drei Lösungstripeln (5) gerade das herausgewählt haben, in dem diese Achse ausgezeichnet ist. Die beiden anderen Reihen

würden entsprechende Momente in den beiden anderen Achsenrichtungen ergeben und die vollständige Lösung wäre die Summe von allen dreien.

Wenn man den beim Hertzschen Sender die Intensität der Strahlung bestimmenden Ausdruck $\left(\frac{\partial^2 (r\,C)}{\partial t^2}\right)^2$ bildet, so ergibt sich

$$\left(c_k e^{2\pi i \nu_k \left(t-\frac{r}{c}\right)} + \overset{\bullet}{c}_k e^{-2\pi i \nu_k \left(t-\frac{r}{c}\right)}\right)^2. \tag{8}$$

Dieser kann in unsere Theorie nicht der durch (7) gegebenen Strahlung proportional sein. Der Grund liegt darin, daß die H-Gleichungen auch für kleine Werte r nicht die gleiche Bauart aufweisen wie in der Hertzschen Theorie. Sie sind bei uns genau so beschaffen wie E-Gleichungen, nur muß statt c_k und $\overset{\bullet}{c}_k$ gesetzt werden $-ic_k$ und $+i\overset{\bullet}{c}_k$. Der Sender hat also nicht nur ein elektrisches Moment, sondern auch ein magnetisches. Beide Momente haben denselben absoluten Betrag und stehen aufeinander senkrecht. Addiert man zu (8) den von diesem magnetischen Moment herrührenden Betrag

$$\left(-ic_k e^{2\pi i \nu_k \left(t-\frac{r}{c}\right)} + i\overset{\bullet}{c}_k e^{-2\pi i \nu_k \left(t-\frac{r}{c}\right)}\right)^2,$$

so erhält man wie oben

$$2\,c_k c_{k'} e^{2\pi i (\nu_k - \nu_{k'}) \left(t-\frac{r}{c}\right)}.$$

Das elektrische Moment (in der x-Richtung) berechnet sich aus der elektrischen Dichte ϱ durch die Formel $\int x \varrho\, d\tau$. Da die elektrische Dichte in der Quantenmechanik durch einen Ausdruck von der Form $\sum_{n\,m} a_{n\,m} e^{2\pi i (\nu_n - \nu_m) t}$ bestimmt ist, ist auch das elektrische Moment von der gleichen Form. Setzt man $\nu_n - \nu_m = \nu_{n\,m}$, so bleiben alle Folgerungen in dem Nachtrag unverändert, wenn wir die Mannigfaltigkeit der Indizes k als zweidimensionale ansehen und für k überall $n\,m$ schreiben. Die in der Zeiteinheit im Mittel ausgestrahlte Energie ist dann $\sum_{n\,m} \frac{32}{3} \pi c \,|c_{n\,m}|^2$, und $|c_{n\,m}|^2$ ist das Maß für die bei dem Übergang $n \longrightarrow m$ ausgesandte Energie.

Die Anwendung des Kerreffektes zur Untersuchung der Verteilung des elektrischen Feldes in Dielektriken und die Bestimmung einiger Kerrkonstanten.

Von **G. J. Dillon** in Moskau.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1930.)

Wenn man ein in einem Vakuum erzeugtes elektrisches Feld mit einem idealen Dielektrikum füllt, wird das Bild der Feldverteilung hierdurch nicht geändert, d. h. ein gleichmäßiges elektrisches Feld wird auch nach Ausfüllung des Raumes mit einem Dielektrikum gleichmäßig bleiben. In der Tat sind jedoch auch die besten Dielektrika bis zu einem gewissen Grade stromleitend. Hierbei ist die Leitfähigkeit der Dielektrika nicht immer konstant und von der Feldstärke, der Stromdauer und anderen Ursachen unabhängig; der eigentliche Mechanismus der Stromleitung

Fig. 1.

der Dielektrika und Halbleiter dagegen ist infolge seiner Kompliziertheit noch nicht genügend untersucht. Daher wird die Füllung des elektrischen Feldes, z. B. zwischen den Platten eines Kondensators, mit einem solchen Dielektrikum die Verteilung des elektrischen Feldes im Kondensator verändern. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit besteht in der Untersuchung des elektrischen Feldes im Dielektrikum, was zur Aufklärung des in ihm stattfindenden Leistungsprozesses beitragen kann.

Die Untersuchung der Feldverteilung mit Hilfe der früher angewandten Methoden, z. B. mit Sonden, ist äußerst schwierig und manchmal sogar unmöglich. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit eine neue, für durchsichtige Dielektrika verwendbare Methode, die auf der Anwendung des Kerreffektes beruht, angewandt.

Die Untersuchung des Feldes erfolgte in Nitrobenzol, welches sich durch einen besonders großen Wert der Kerrkonstante auszeichnet, weshalb denn auch der Kerreffekt im Nitrobenzol in letzter Zeit vielseitige technische Anwendung findet. Fig. 1 stellt das Schema der bei der Untersuchung verwandten Anordnung dar.

L ist eine Halbwattprojektionslampe von 50 Watt, C ein ein paralleles Strahlenbündel gebender Kondensator, N_1 und N_2 sind Nicolsche Prismen, K ist ein mit Nitrobenzol gefüllter Kondensator und B ein Babinetscher

Kompensator. In einer Entfernung von 1,5 m befand sich ein photographischer Apparat. Infolge einer so bedeutenden Entfernung zwischen Objektiv und Kondensator und der geringen Dimensionen des letzteren durfte angenommen werden, daß die Aufnahme in parallelen Strahlen erfolgt. Die photographische Kammer war mit einem Teleobjektiv von 13facher Vergrößerung versehen. Das Nitrobenzol war „pur. pro anal." und war außerdem in destilliertem Wasser gewaschen, sowie einer 3fachen fraktionierten Destillation im Vakuum mit Anwendung von Trockenmitteln unterworfen worden. Der Widerstand des gewählten Nitrobenzols

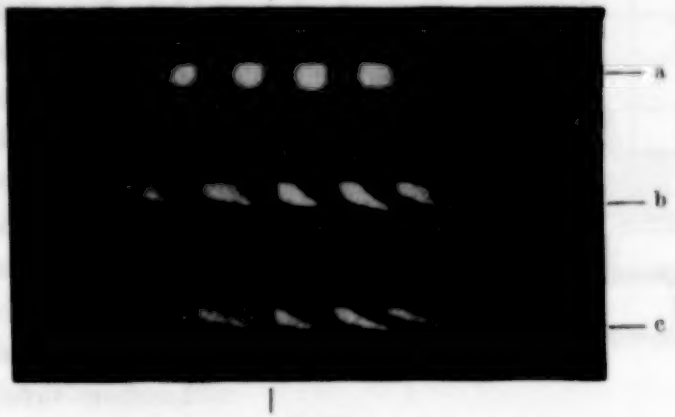


Fig. 2.

war zu Beginn der Stromdurchführung $1{,}5 \cdot 10^9\ \Omega/\mathrm{cm}^3$, eine Stunde nach dem Beginn des Versuchs $12 \cdot 10^9\ \Omega/\mathrm{cm}^3$. Die mittlere Feldspannung betrug 15000 Volt/cm.

Fig. 2 zeigt einige der mit dieser Apparatur aufgenommenen Photographien: Fig. 2a ohne Spannung in dem mit Nitrobenzol gefüllten Kondensator. Die vertikalen schwarzen und weißen Streifen sind die Streifen des Babinetschen Kompensators. Fig. 2b wurde 2 Minuten, Fig. 2c 30 Minuten nach Einschaltung der Spannung aufgenommen. Wäre das Feld gleichmäßig, so hätten sich die schwarzen Linien nach rechts verschoben und wären gerade und vertikal geblieben. Auf dem Bilde ist das aber nicht der Fall. In Fig. 2a fällt die Kontrollinie mit dem schwarzen Streifen des Kompensators zusammen. Da die Verschiebung der Linien im Kompensator dem Zurückbleiben des außerordentlichen Strahles hinter dem ordentlichen Strahl proportional ist, so ist die Verschiebung der Linien, nach der Formel für die Größe des Kerreffektes $\Delta = BlE^2$, proportional dem Quadrat der Feldspannung E und der Weglänge des Lichtstrahls l, wobei B die Kerrkonstante bedeutet. Hiernach läßt sich durch Ausmessung der Photographie die Spannung des

Feldes für verschiedene Punkte berechnen und eine Kurve der Feldspannung geben. Fig. 3 stellt eine solche Kurve dar. Auf dieser Kurve sehen wir, daß die Spannung sich linear ändert, wobei die Spannung am negativen Pol ungefähr doppelt so groß wie am positiven Pol ist; die Größe des Kerreffektes ist am negativen Pol viermal größer als am positiven.

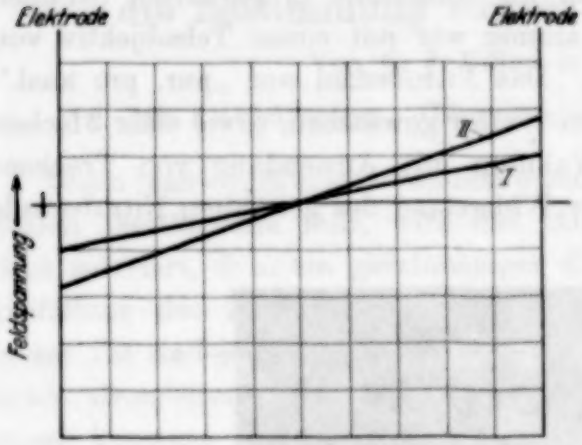


Fig. 3.

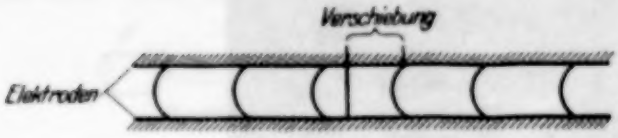


Fig. 4.

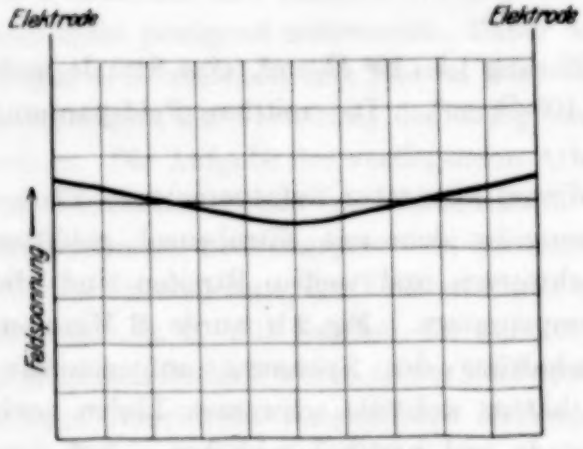


Fig. 5.

Somit sehen wir, daß die Differenz in der Größe des Kerreffektes für verschiedene Punkte außerordentlich groß ist. Da bei der technischen Verwendung das Kerrelement einer bedeutenden ständigen polarisierenden Spannung unterworfen ist und die Arbeit meist viele Stunden ununterbrochen erfolgt, d. h. ungefähr den Bedingungen unseres Experiments entspricht, so lassen sich alle erhaltenen Resultate voll auch für technische Installationen verwenden.

Außer den photographisch fixierten Beobachtungen bei Gleichstrom wurden mit Hilfe des Stroboskops auch visuelle Beobachtungen bei Wechselstrom von 50 Perioden vorgenommen. Eine photographische Aufnahme zu machen, war infolge einer gewissen Ungleichmäßigkeit im Gang des Stroboskops nicht möglich. Die sichtbaren Kurven wurden nachgezeichnet und sind in Fig. 4 dargestellt.

Fig. 5 stellt die Kurve der Feldstärke dar, die auf Grund der Messungen der Fig. 4 ausgerechnet wurde. Wie wir sehen, ist das Feld sogar bei einem Wechselstrom von 50 Perioden nicht gleichmäßig. Es

ist vollkommen symmetrisch, jedoch an den Elektroden merklich stärker als in der Mitte.

Die im Spezialfall der Verteilung des Feldes in Nitrobenzol angewandte Meßmethode kann zur Untersuchung des Feldes in den verschiedensten flüssigen und festen Dielektriken angewandt werden und hat gegenüber der gewöhnlich angewandten Methode der Sonden viele Vorzüge. Die Methode des Kerreffektes trägt als indirekte Methode alle jene Entstellungen, die bei der Untersuchung mit Sonden durch deren nicht zu vernachlässigende Dimensionen hervorgerufen werden, in das Feld nicht herein. Das Feld wird überall gemessen und nicht in einzelnen Punkten; die Dimensionen des Feldes können sehr klein gewählt werden (bei meinen Messungen betrug die Entfernung zwischen den Elektroden 0,9 mm, man hätte sie jedoch noch wesentlich verringern können). Die Genauigkeit der Beobachtung ist sehr bedeutend, und schließlich erhält man das Resultat für das ganze Feld gleichzeitig, so daß man nicht nur die Verteilung messen, sondern auch ihre im Laufe der Zeit stattgefundene Veränderung untersuchen kann.

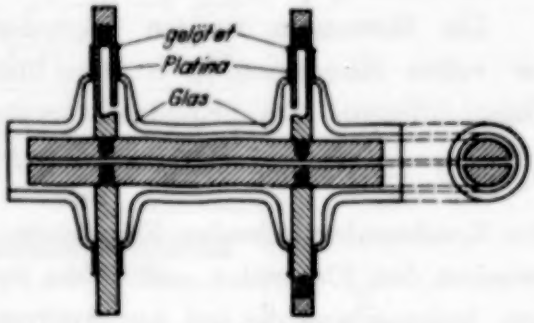


Fig. 6.

Im zweiten Teile der Arbeit wurde eine Messung der Kerrkonstante für Lösungen flüssiger Kristalle ausgeführt. Da sich herausstellen konnte, daß diese Lösungen bis zu einem gewissen Grade leitend wären, beschlossen wir, um eine möglichst große Genauigkeit der Messungen zu erhalten, uns des Wechselstromes zu bedienen; die Ungleichmäßigkeit des Feldes ist in diesem Falle wesentlich geringer. Infolge der Verwendung eines Wechselstromfeldes konnten die in der Optik gewöhnlich gebrauchten Kompensatoren, wie die von Soleil, Sénarmont usw., nicht benutzt werden; deshalb diente als Kompensator gleichfalls ein Kerrkondensator, nur war die Feldrichtung in diesem senkrecht zur Richtung des Feldes im analysierenden Kondensator. In Fig. 6 ist die Einrichtung der benutzten Kondensatoren zu sehen. Der eine von ihnen wurde auch im ersten Teile der Arbeit verwandt.

Um flachparallele Elektroden zu erhalten, wurde folgendes Verfahren angewandt: Nach Montierung des ganzen Kondensators wurden zwischen seinen Elektroden Spiegelglasstückchen eingeklemmt. Darauf

wurden die die Elektroden haltenden Stäbchen an kleine Platinröhren vorsichtig festgelötet. Hierbei wurde der ganze Kondensator, um ein Platzen des Glases beim Anlöten der Elektroden zu vermeiden, bis zu einer entsprechenden Temperatur vorgewärmt. Nach dem Anlöten wurden die Glasstücke entfernt. Auf diese Weise wurden die Platten des Kondensators streng parallel eingestellt. Die ersten Versuche wurden mit Kondensatoren ausgeführt, deren Elektroden mit Zinkphosphatzement befestigt waren, sie verdarben jedoch sehr schnell. Ebenso mißlang der Versuch, die Elektroden mit Woodschem Metall nach dem Schmidtschen Verfahren zu befestigen. Die Enden des Kondensators wurden mit Deckgläsern mittels Wasserglas verklebt.

Die Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt: Im Moment der vollen Kompensation ist die Phasendifferenz des Analysators der Phasendifferenz des Kondensators gleich, also $\Delta_a = \Delta_c$, wobei $\Delta_a = B_a \frac{l_a}{a_a^2} V_a^2$ und $\Delta_c = B_c \frac{l_c}{a_c^2} V_c^2$ sind; B ist die Kerrkonstante der den Kondensator füllenden Flüssigkeit, l dessen Länge, a die Entfernung zwischen den Elektroden und V die Spannung auf den Elektroden. Mit dem Index a sind die auf den Analysator bezüglichen Größen, mit dem Index c die auf den Kondensator bezüglichen Größen versehen.

Ferner erhalten wir:

$$B_a \frac{l_a}{a_a^2} V_a^2 = B_c \frac{l_c}{a_c^2} V_c^2 \text{ oder } B_a = B_c \frac{V_c^2}{V_a^2} \cdot \frac{l_c a_a^2}{l_a a_c^2}.$$

Bezeichnen wir $\frac{V_c^2}{V_a^2}$ mit C, so erhalten wir

$$B_a = B_c \cdot C \cdot \frac{l_c a_a^2}{l_a a_c^2}.$$

Indem wir nun den Analysator nacheinander mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten füllen, erhalten wir für das Verhältnis der Kerrkonstanten dieser Flüssigkeiten folgende Gleichung:

$$\frac{B_{a_1}}{B_{a_2}} = \frac{B_c \cdot C_1 \cdot l_c \cdot a_a^2 \cdot l_a \cdot a_c^2}{B_c \cdot C_2 \cdot l_c \cdot a_a^2 \cdot l_a \cdot a_c^2} = \frac{C_1}{C_2} \quad \text{oder} \quad B_{a_2} = B_{a_1} \frac{C_2}{C_1}.$$

Um somit die absoluten Größen feststellen zu können, müssen wir wenigstens von einem Stoff bereits die Kerrkonstante kennen.

Als solche wurde Schwefelkohlenstoff gewählt. Die Bestimmung der Konstante für Schwefelkohlenstoff wurde schon von verschiedenen Autoren vorgenommen. Am genauesten ist vielleicht die von Chaumont, welcher für Schwefelkohlenstoff Kahlbaum für die Wellenlänge $\lambda = 589\ m\mu$ den Wert von $B = 3{,}22 \cdot 10^{-7}$ fand.

Mit Hilfe dieser Größe wurden im folgenden sämtliche Berechnungen ausgeführt.

Das Schema der verwendeten optischen Anordnung ist in Fig. 7, die der elektrischen in Fig. 8 dargestellt. L ist eine gasgefüllte Lampe von 50 Watt, F ein Filter, N_1 und N_2 sind Nicolsche Prismen, A ist der

Fig. 7

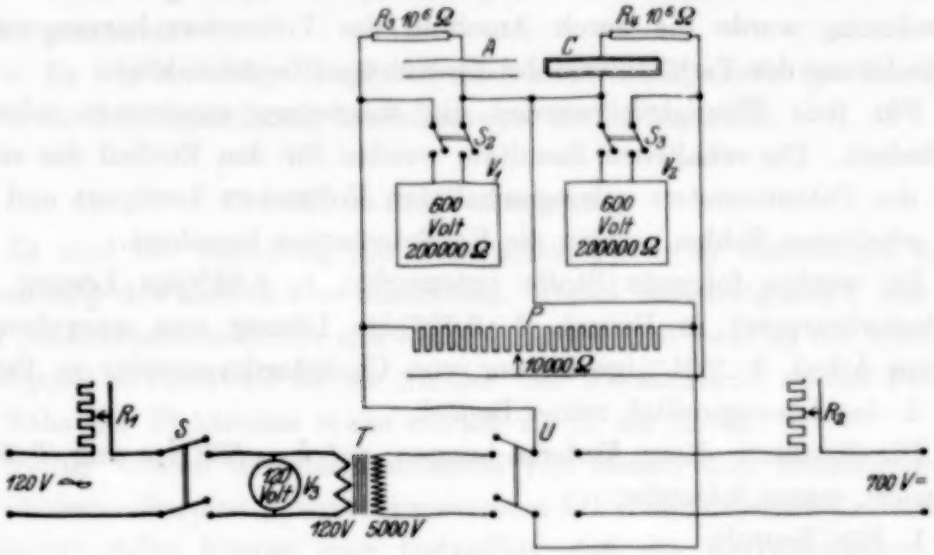


Fig. 8.

Analysator, C der Kompensator, T ein Hochspannungstransformator (5000 Volt), V_1 und V_2 sind Präzisionsvoltmeter für 600 Volt, P ist ein Potentiometer von 1000 Ohm, R_1 und R sind Rheostaten, U ist ein Umschalter, S_1, S_2, S_3 sind Hebelschalter, R_3, R_4 Sicherungswiderstände von je einem Megohm (zur Vermeidung der Zerstörung des Kondensators durch einen Durchschlag bei allzustarkem Strom).

Da für die Berechnungen die Bestimmung der Größe C, d. h. $\left(\frac{V_c}{V_a}\right)^2$ nötig war, nicht aber der Größen V_c und V_a selbst, so wurde folgendes System der Messung angewandt. Die Spannung des Transformators T wurde durch den Umschalter U auf das Potentiometer P und den Analysator A geleitet. Von dem Potentiometer wurde die Spannung auf den Kompensator C übertragen. Da uns keine genauen Hochspannungsvoltmeter für Wechselstrom zur Messung der Größen V_c und V_a zur Verfügung standen, wurde die Lichtkompensation durch Bewegung des Schiebers des Potentiometers bis zur Verdunkelung ausgeführt, ohne gleich-

zeitige Messung der entsprechenden Spannungen. Die Voltmeter V_1 und V_2 blieben ausgeschaltet. Danach wurde die Hochspannung ausgeschaltet, der Umschalter U wurde nach rechts umgelegt und auf das Potentiometer wurde durch den Rheostat R_2 ein Gleichstrom von 700 Volt geleitet. Da das Verhältnis der Spannungen $\frac{V_e}{V_a}$ bei unveränderter Stellung des Schiebers des Potentiometers nicht von der Stromstärke abhängt, wurde die Messung dieses Verhältnisses nach der Umschaltung auf Gleichstrom mit Hilfe der Voltmeter V_1 und V_2 ausgeführt. Bei der Berechnung wurde die durch Anschluß des Voltmeters hervorgerufene Veränderung des Verhältnisses der Spannungen berücksichtigt.

Für jede Flüssigkeit wurden die Messungen mindestens zehnmal wiederholt. Die erhaltenen Resultate wurden für den Einfluß des einem Teil des Potentiometers nebengeschalteten Voltmeters korrigiert und aus den erhaltenen Zahlen wurden die Kerrkonstanten berechnet.

Es wurden folgende Stoffe untersucht: 1. 3,85%ige Lösung von Cholesterilcarpinat in Benzol, 2. 3,50%ige Lösung von azoxybenzoesaurem Äthyl, 3. 2,21%ige Lösung von Cholesterilcynamylat in Benzol und 4. das Lösungsmittel, reines Benzol.

Die Resultate dieser Untersuchungen, auf $\lambda = 589\ m\mu$ und T 20° C reduziert, waren folgende:

1. Für Benzol:

$$B = 0{,}371 \cdot 10^{-7} \pm 0{,}003 \cdot 10^{-7},$$

2. für Cholesterilkarpinatlösung:

$$B = 0{,}325 \cdot 10^{-7} \pm 0{,}003 \cdot 10^{-7},$$

3. für die Lösung von azoxybenzoesaurem Äthyl:

$$B = 0{,}403 \cdot 10^{-7} \pm 0{,}012 \cdot 10^{-7},$$

4. für die Lösung von Cholesterilcynamylat:

$$B = 0{,}337 \cdot 10^{-7} \pm 0{,}003 \cdot 10^{-7}.$$

Mit dem Zeichen $\pm$ ist der wahrscheinliche, nach den gewöhnlichen Methoden errechnete Fehler bezeichnet, wobei alle möglichen Fehlerquellen berücksichtigt wurden. Wie wir sehen, unterscheiden sich die Kerrkonstanten dieser Lösungen nur wenig von der Kerrkonstante des Lösungsmittels.

Wenn wir die für Benzol von verschiedenen Forschern, darunter von Lippmann und MacComb, erhaltenen Resultate mit unseren Ergebnissen vergleichen, so sehen wir folgendes:

Lippmann gibt die Kerrkonstante des Benzols gleich 11,3% derjenigen des Schwefelkohlenstoffes an; wenn man den obigen Wert

von B für Schwefelkohlenstoff zugrunde legt, erhalten wir für Benzol $B = 0{,}864 \cdot 10^{-7}$, d. h. eine Zahl, die der unsrigen sehr nahe kommt. Das Resultat MacCombs ist für $\lambda = 589\ m\mu$: $B = 0{,}584 \cdot 10^{-7}$, was wesentlich von unserer Zahl abweicht.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit können kurz wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Es wird eine Methode zur Untersuchung der Verteilung des Feldes in durchsichtigen Dielektriken gegeben.

2. Erstmalig wurde die Verteilung des elektrischen Feldes in Nitrobenzol gemessen.

3. Es wurden einige Kerrkonstanten nach der Methode der Kompensation für Lösungen flüssig-kristallinischer Stoffe bestimmt.

Zusammenfassung.

Es wird die Verteilung des elektrischen Feldes in Nitrobenzol unter Anwendung des Kerreffektes untersucht. Dabei wird festgestellt, daß das Feld bei konstantem Strom sich stark verändert und zwar an der Kathode bis doppelt so stark wie an der Anode. Bei Wechselstrom ist das Feld in der Nähe der Elektroden etwas stärker als in der Mitte.

Ferner werden die Kerrkonstanten von Benzol und Benzollösungen von Cholesterilkarpinat, azoxybenzoesaurem Äthyl und Cholesterilcynamilat bestimmt; dabei konnte man feststellen, daß die Kerrkonstanten der Lösungen und des Lösungsmittels sich wenig voneinander unterscheiden*.

Zum Schluß halte ich es für meine Pflicht, Herrn Prof. W. J. Romanow meinen tiefgefühlten Dank für das Thema der vorliegenden Untersuchung und für die Leitung bei der Ausführung der Arbeit auszusprechen.

Moskau, Wissensch. Forschungsinst. f. Physik., I. Univ., Febr. 1929.

Literatur.

J. E. Almy, Ann. d. Phys. (4) **1**, 508—529, 1900.
E. Baetge, Über das Verhalten von Nitrobenzol in elektrischen Feldern, die sich schnell ändern. Straßburg 1907.
H. B. Blaskwell, Proc. Amer. Acad. **1**, 647—667, 1906.

* Nachtrag bei der Korrektur. Nach Abschluß der vorliegenden Ausführungen wurde mir die Vorveröffentlichung von R. Möller (Phys. ZS. **30**, 20—24, 1929) zugänglich, wo unter anderem auch die Verteilung des Feldes in Nitrobenzol durch ein Verfahren, das etwas verschieden von meinem ist, bestimmt wird. Die Resultate unserer Untersuchungen sind aber ziemlich verschieden.

L. Chaumont, Ann. de phys. **4**, 61—206, 1905; **5**, 17—78, 1916.
A. Cotton et H. Mouton, C. R. **147**, 183—195, 1908; **150**, 774—777, 837—859, 1910; Journ. de phys. **1**, 5—52, 1911.
G. F. Hagenow, Phys. Rev. **27**, 196—208, 1908.
D. E. Hansen, Über die elektrische Doppelbrechung der Gase. Karlsruhe 1912.
W. Ilberg, Phys. ZS. **26**, 901—908, 1925; **29**, 670—676, 1928.
A. Karolus, Ann. d. Phys. **79**, 589, 1923.
J. Kerr, Phil. Mag. (4) **50**, 337—340, 446—458, 1875; (5) **8**, 85—102, 229—245, 1879; **20**, 363—372, 1880; **37**, 380—394, 1894; **38**, 144—146, 1894.
A. Lippmann, ZS. f. Elektrochem. **17**, 1—20, 1911.
H. E. McComb, Phys. Rev. **27**, 336, 1908; **29**, 525—540, 1909; (2) **6**, 180—183, 1915.
G. R. Mallemann, C. R. **175**, 263, 1922; **176**, 380, 1923.
G. Quinke, Wied. Ann. **10**, 533—542, 1880; **19**, 729—782, 1883.
W. Schmidt, Ann. d. Phys. **7**, 142—175, 1902.
G. Szivessy, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **16**, 241—283, 1920.
W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. Leipzig 1908.

Das relativistische Elektron.

Von **Rascheo Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 3. Februar 1930.)

Es wird eine Theorie aufgebaut, welche das Gleichgewicht des Elektrons erklärt.

Es sind kürzlich wiederholt Versuche gemacht worden (H. Mandel, G. Rumer, Verfasser u. a.), die Dimensionszahl der Welt zwecks Deutung ihrer sonderbaren Gesetzlichkeit zu erhöhen. Es gibt zwar gewichtige Gründe zu einer solchen augenscheinlich paradoxen Anschauung. Denn es ist gar nicht möglich, den Poincaréschen Druck des Elektrons in dem üblichen Raum-Zeitschema darzustellen. Aber die Einführung derartiger metaphysischer Elemente steht in grobem Widerspruch mit der raumzeitlichen Kausalität, obwohl wir andererseits nach der Heisenbergschen Unschärferelation eine Kausalität im üblichen Sinne bezweifeln dürfen. Ein mehrdimensionaler Determinismus ist jedoch unbegreiflich, solange wir nicht in der Lage sind, den überschüssigen Dimensionen einen anschaulichen Sinn beizulegen. Wird aber einer Betrachtung ein R_6 mit Riemannscher Metrik zugrunde gelegt, der bezüglich der neuen Dimensionen zylindrisch ist, so kann man unter Aufrechterhaltung der Kausalität zu einem befriedigenden Ergebnis gelangen. Wir sollen auch nicht meinen, daß die Zylinderbedingung eine Einschränkung sei, die die Erklärung der Materie verhindert. Die Materie, diese letzte „Substanz", ist nicht in einem R_6 mit ihrer Form verschmolzen. Denn sie wird durch die ψ-Funktionen der Wellenmechanik beschrieben, und es ist wohl bis jetzt kein Ersatz für eine derartige Betrachtungsweise gefunden worden. Das Wechselwirkungsschema der Materiewellen findet aber in unserem speziellen R_6 statt. Nachdem Ricci und Levi-Civita den Begriff eines Riemannschen R_n mit eingebetteten Gitterkongruenzen in die Geometrie einführten, wird die mathematische Behandlung eine wesentlich leichtere.

Teil I. Weltgeometrie.

§ 1. Betrachten wir die Fundamentalgrößen unseres speziellen R_6*: Die kovarianten Komponenten seien:

$$\left.\begin{array}{llll} H_{\alpha'm'} = h_{11}\dots h_{14}, & 0, & -f_1 & \\ \vdots\quad\quad\vdots & \vdots & \vdots & \\ h_{41}\dots h_{44}, & 0, & -f_4 & |H_{\alpha'm'}| = |h_{\alpha m}| = h \\ 0\quad\dots 0, & 1, & -f & \\ 0\quad\dots 0, & 0, & 1 & \end{array}\right\} \quad (1)$$

und die kontravarianten:

$$\left.\begin{array}{rlll} H^{\alpha'}_{m'} = h^1_1\dots h^1_4, & 0, & 0 \\ \vdots\quad\quad\vdots & \vdots & \vdots \\ h^4_1\dots h^4_4, & 0, & 0 \\ 0\dots 0, & 1, & 0 \\ f_\varrho h^\varrho_1\dots f_\varrho h^\varrho_4, & f, & 1 \end{array}\right\} \quad (2)$$

Es folgt die Invarianz gegenüber den Transformationen:

$$\left.\begin{array}{l} x^\alpha = x^\alpha(\bar{x}^1, \bar{x}^2, \bar{x}^3, \bar{x}^4), \\ x^5 = \bar{x}^5, \\ x^0 = \bar{x}^0 + \lambda(\bar{x}^1, \bar{x}^2, \bar{x}^3\, \bar{x}^4), \end{array}\right\} \quad (3)$$

wobei wir haben:

$$\bar{h}_{\alpha m} = \frac{\partial x^\varrho}{\partial \bar{x}^\alpha} h_{\varrho m}, \qquad \bar{f}_\alpha = \frac{\partial x^\varrho}{\partial \bar{x}^\alpha}\cdot\left(f_\varrho - \frac{\partial \lambda}{\partial x_\varrho}\right), \qquad \bar{f} = f \quad (4)$$

und $$ds_m = h_{\varrho m}\, dx^\varrho, \quad ds_5 = dx^5, \quad ds_0 = dx^0 - f_\varrho\, dx^\varrho - f\, dx^5. \quad (5)$$

Ferner für irgendwelche Größe:

$$\frac{d}{ds_m} = h^\varrho_m\cdot\left(\frac{\partial}{\partial x^\varrho} + f_\varrho \frac{\partial}{\partial x^0}\right), \quad \frac{d}{ds_5} = \frac{\partial}{\partial x_5} + f\frac{\partial}{\partial x^0}, \quad \frac{d}{ds_0} = \frac{\partial}{\partial x^0}; \quad (6)$$

aber die Größen $h_{\varrho m}, f_\varrho, f$ sind von x^5, x^0 unabhängig. Von x^5, x^0 sind jedoch die Führungspotentiale der Materie ω einfach periodisch abhängig.

Für die Komponenten des metrischen Tensors:

$$\gamma_{\alpha'\beta'} = H_{\alpha'm'}\cdot H_{\beta'm'}, \qquad \gamma^{\alpha'\beta'} = H^{\alpha'}_{m'}\cdot H^{\beta'}_{m'}, \quad (7)$$

haben wir:

$$\left.\begin{array}{llll} \gamma_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} + f_\alpha f_\beta, & \gamma^{\alpha\beta} = g^{\alpha\beta}, & & \\ \gamma_{\alpha 5} = f_\alpha f, & \gamma^{\alpha 5} = 0, & & \\ \gamma_{55} = 1 + f^2, & \gamma^{55} = 1, & g_{\alpha\beta} = h_{\alpha m} h_{\beta m}, & \\ \gamma_{\alpha 0} = -f_\alpha, & \gamma^{\alpha 0} = f_\varrho g^{\varrho\alpha}, & g^{\alpha\beta} = h^\alpha_m h^\beta_m. & \\ \gamma_{50} = -f, & \gamma^{50} = f, & & \\ \gamma_{00} = 1, & \gamma^{00} = 1 + f_\varrho f_\varkappa g^{\varrho\varkappa} + f^2, & & \end{array}\right\} \quad (8)$$

* Die gestrichenen Buchstaben laufen von 1, 2, 3, 4, 5, 0, die ungestrichenen dagegen nur von 1, 2, 3, 4

Ich betrachte die $g_{\alpha\beta}$ als Gravitationspotentiale, die f_α als elektromagnetische Potentiale. Dagegen ist f eine neue Größe, die wir als „Eigenpotential" des elektromagnetischen Feldes bezeichnen wollen.

§ 2. Für die Komponenten der „Torsion" haben wir:

$$\lambda_{k'l'm'} = H_{\nu' m'} \cdot \left(\frac{d H_{l'}^{\nu'}}{d s_{k'}} - \frac{d H_{k'}^{\nu'}}{d s_{l'}} \right), \tag{9}$$

und wenn wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} \Lambda_{klm} &= h_{\nu m}\left(\frac{d h_l^\nu}{d s_k} - \frac{d h_k^\nu}{d s_l}\right), \quad F_{\alpha\beta} = \frac{\partial f_\beta}{\partial x^\alpha} - \frac{\partial f_\alpha}{\partial x^\beta}, \quad F_\alpha = \frac{\partial f}{\partial x^\alpha}, \\ & \qquad\qquad F_{kl} = F_{\varkappa\lambda} h_k^\varkappa h_l^\lambda, \qquad F_k = F_\varkappa h_k^\varkappa, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

so folgt:

$$\lambda_{klm} = \Lambda_{klm}, \qquad \lambda_{kl0} = F_{kl}, \qquad \lambda_{k50} = F_k, \tag{11}$$

wobei die übrigen λ-Größen verschwinden.

Es folgt:

$$\left.\begin{aligned} (d_1 d_2 - d_2 d_1)\, s_m &= -\Lambda_{klm} d_1 s_k d_2 s_l, \\ (d_1 d_2 - d_2 d_1)\, s_5 &= 0, \\ (d_1 d_2 - d_2 d_1)\, s_0 &= -F_{kl} d_1 s_k d_2 s_l - F_k (d_1 s_k d_2 s_5 - d_2 s_k d_1 s_5). \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Setzen wir

$$\left.\begin{aligned} \lambda_{k'r'r'} &= \lambda_{k'}, \qquad \sigma_{k'l'm'} = \lambda_{k'l'm'} + \lambda_{l'm'k'} + \lambda_{m'k'l'}, \\ \Lambda_{krr} &= \Lambda_k, \qquad s_{klm} = \Lambda_{klm} + \Lambda_{lmk} + \Lambda_{mkl}, \\ \pi_{k'l'm'} &= \tfrac{1}{2}\{\lambda_{k'l'm'} + \lambda_{k'm'l'} + \lambda_{l'm'k'}\}, \\ \Pi_{klm} &= \tfrac{1}{2}\{\Lambda_{klm} + \Lambda_{kml} + \Lambda_{lmk}\}, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

so folgt:

$$\left.\begin{aligned} \lambda_k &= \Lambda_k, \qquad \pi_{klm} = \Pi_{klm}, \\ \sigma_{klm} &= s_{klm}, \qquad \pi_{0km} = \tfrac{1}{2} F_{km}, \qquad \pi_{k0m} = \tfrac{1}{2} F_{km}, \\ \sigma_{kl0} &= F_{kl}, \qquad \pi_{0k5} = \tfrac{1}{2} F_k, \qquad \pi_{k05} = \tfrac{1}{2} F_k, \\ \sigma_{k50} &= F_k, \qquad \pi_{k50} = \tfrac{1}{2} F_k, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wobei die übrigen λ-, σ- und π-Größen verschwinden.

Setzen wir

$$\left.\begin{aligned} R_{kl} &= \frac{d \Lambda_k}{d s_l} - \frac{d \Pi_{klr}}{d s_r} + \{\Pi_{kmr} \Lambda_{rlm} + \Pi_{rlm} \Pi_{krm} + \Lambda_r \Pi_{klr}\}, \\ R &= 2 \frac{d \Lambda_r}{d s_r} - \Lambda_r \Lambda_r - \tfrac{1}{2} \Pi_{klr} \Lambda_{krl}, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

so folgt für die skalare Krümmung in unserem speziellen R_6:

$$\varrho = 2 \frac{d \lambda_{r'}}{d s_{r'}} - \lambda_{r'} \lambda_{r'} - \tfrac{1}{2} \pi_{k'l'r'} \lambda_{k'r'l'}, \tag{16}$$

der Ausdruck:

$$\varrho = R - \tfrac{1}{4} F_{km} F_{km} - \tfrac{1}{2} F_k F_k. \tag{17}$$

Setzen wir ferner:

$$\left.\begin{aligned} \Gamma^{\gamma'}_{\alpha'\beta'} &= \tfrac{1}{2}\gamma^{\gamma'\varrho'}\cdot\left(\frac{\partial\gamma_{\alpha'\varrho'}}{\partial x_{\beta'}}+\frac{\partial\gamma_{\beta'\varrho'}}{\partial x_{\alpha'}}-\frac{\partial\gamma_{\alpha'\beta'}}{\partial x_{\varrho'}}\right),\\ \begin{Bmatrix}\alpha\beta\\ \gamma\end{Bmatrix} &= \tfrac{1}{2}g^{\gamma\varrho}\cdot\left(\frac{\partial g_{\alpha\varrho}}{\partial x_\beta}+\frac{\partial g_{\beta\varrho}}{\partial x_\alpha}-\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_\varrho}\right),\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

so folgt nach einer Rechnung:

$$\left.\begin{aligned} &\Gamma^{\gamma}_{\alpha\beta} = \begin{Bmatrix}\alpha\beta\\ \gamma\end{Bmatrix} + \tfrac{1}{2}(f_\alpha F_\beta^{\cdot\gamma} + f_\beta F_\alpha^{\cdot\gamma}), \qquad \Gamma^{\gamma}_{\alpha 5} = \tfrac{1}{2}(f F_\alpha^{\cdot\gamma} - f_\alpha F^\gamma),\\ &\Gamma^{\gamma}_{55} = -f F^\gamma, \quad \Gamma^{5}_{\alpha\beta} = \tfrac{1}{2}(f_\alpha F_\beta + f_\beta F_\alpha), \quad \Gamma^{5}_{\alpha 5} = \tfrac{1}{2} f F_\alpha,\\ &\Gamma^{\gamma}_{\alpha 0} = -\tfrac{1}{2}F_\alpha^{\cdot\gamma}, \quad \Gamma^{\gamma}_{50} = \tfrac{1}{2}F^\gamma, \qquad \Gamma^{5}_{\alpha 0} = -\tfrac{1}{2}F_\alpha,\\ &\Gamma^{0}_{\alpha\beta} = -\tfrac{1}{2}\left[\frac{\partial f_\beta}{\partial x_\alpha}+\frac{\partial f_\alpha}{\partial x_\beta}-2f_\varrho\begin{Bmatrix}\alpha\beta\\ \varrho\end{Bmatrix}\right] + \tfrac{1}{2}f^\varkappa\cdot(f_\alpha F_{\beta\varkappa}+f_\beta F_{\alpha\varkappa})\\ &\qquad\qquad + \tfrac{1}{2}f(f_\alpha F_\beta + f_\beta F_\alpha),\\ &\Gamma^{0}_{\alpha 5} = -\tfrac{1}{2}F_\alpha + \tfrac{1}{2}f^\varkappa\cdot(f F_{\alpha\varkappa} - f_\alpha F_\varkappa) + \tfrac{1}{2}f^2\cdot F_\alpha, \quad \Gamma^{0}_{55} = -f\cdot f^\varkappa F_\varkappa,\\ &\Gamma^{0}_{\alpha 0} = -\tfrac{1}{2}f^\varkappa F_{\alpha\varkappa} - \tfrac{1}{2}f F_\alpha, \qquad \Gamma^{0}_{50} = \tfrac{1}{2}f^\varkappa F_\varkappa,\end{aligned}\right\} \tag{19}$$

wobei die übrigen Γ-Größen verschwinden.

Teil II. Geodätisches Prinzip.

§ 1. Setzen wir:

$$\left.\begin{aligned} \mathsf{D}_{\mu'}A^{\alpha'} &= \frac{\partial A^{\alpha'}}{\partial x_{\mu'}} + A^{\varrho'}\cdot\Gamma^{\alpha'}_{\varrho'\mu'},\\ \delta_\mu A^\alpha &= \frac{\partial A^\alpha}{\partial x_\mu} + A^\varrho\cdot\begin{Bmatrix}\varrho\mu\\ \alpha\end{Bmatrix},\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

so folgt für eine Riemannsche Parallelübertragung in unserem speziellen R_6:

$$\mathsf{D}\,A_{m'} = H_{\alpha'm'}\,\delta_{\mu'}A^{\alpha'}\,dx^{\mu'} = 0, \tag{21}$$

und also auch:

$$d\,A_{m'} = \pi_{k'l'm'}A_{k'}\,ds_{l'}. \tag{22}$$

Setzen wir im speziellen:

$$A^{\mu'} = \xi^{u'} = \frac{dx^{\mu'}}{ds}, \tag{23}$$

so folgt aus (21) nach Überschiebung mit $H^{\varrho'}_{m'}$:

$$\xi^{\mu'}\,\mathsf{D}_{\mu'}\xi^{\varrho'} = 0 \tag{24}$$

oder ausgeschrieben:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d\xi^\gamma}{ds} + \begin{Bmatrix}\alpha\beta\\ \gamma\end{Bmatrix}\xi^\alpha\xi^\beta + \left(\frac{ds_0}{ds}\right)\cdot\{F^\gamma_{\cdot\varkappa}\xi^\varkappa + F^\gamma\cdot\xi^5\} = 0,\\ &\frac{d\xi^5}{ds} - \left(\frac{ds_0}{ds}\right)\cdot F_\varkappa\xi^\varkappa = 0, \qquad \frac{d}{ds}\left(\frac{ds_0}{ds}\right) = 0 \text{ oder: } \frac{ds_0}{ds} = \text{const.}\end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Es folgt:

$$g_{\varkappa\varrho}\,\xi^\varkappa\cdot\left[\frac{d\xi^\varrho}{ds} + \begin{Bmatrix}\alpha\beta\\ \varrho\end{Bmatrix}\xi^\alpha\xi^\beta\right] + \xi^5\cdot\frac{d\xi^5}{ds} = 0. \tag{26}$$

Die letzte Gleichung von (25) besagt, daß das Verhältnis ds_0/ds längs der Weltlinie des Elektrons konstant bleibt. Fördern wir auch die gegenseitige Orthogonalität von vierdimensionaler Geschwindigkeit und Beschleunigung während der Bewegung, was ja bei einem Elektron im Gleichgewicht zutrifft, so muß aus (26) folgen:

$$\frac{d\xi^5}{ds} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{dx^5}{ds} = \text{const.} \tag{27}$$

Also ist auch das Verhältnis dx^5/ds längs der Weltlinie des Elektrons konstant. Es wird dann aus (25):

$$\mathsf{F}_{\varkappa}\,\xi^{\varkappa} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{df}{ds} = 0, \tag{28}$$

d. h. das „Eigenpotential" erleidet längs der Weltlinie des Elektrons keine Änderung. Es ist bei unserer Wahl des Parameters s auch:

$$g_{\varkappa\varrho}\,\xi^{\varkappa}\,\xi^{\varrho} = 1. \tag{29}$$

Setzen wir:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{ds_0}{ds} = -i\frac{e}{4\sqrt{\pi g}\cdot m_0}, \quad \frac{dx^5}{ds} = -i\frac{J}{e}, \quad \frac{dx^{\varkappa}}{ds} = -i\frac{J^{\varkappa}}{e}, \\ &\tau = \frac{4\sqrt{\pi g}}{c^2}, \quad \mathsf{F}_{\alpha\beta} = \tau F_{\alpha\beta}, \quad \mathsf{F}_{\alpha} = \tau\cdot F_{\alpha}, \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

so ergibt sich aus (25), (30):

$$m_0 c^2\cdot\left(\frac{d\xi^{\gamma}}{ds} + \left\{\begin{matrix}\alpha\,\beta\\ \gamma\end{matrix}\right\}\xi^{\alpha}\,\xi^{\beta}\right) = F^{\gamma}_{\cdot\varkappa}J^{\varkappa} + F^{\gamma}\cdot J. \tag{31}$$

Wir erhalten das Bewegungsgesetz in der üblichen relativistischen Form. Merkwürdigerweise tritt auf der rechten Seite von (31) neben der Lorentzschen ponderomotorischen Kraft $F^{\gamma}_{\cdot\varkappa}J^{\varkappa}$ noch die bis jetzt unbekannte Poincarésche Druckkraft $F^{\gamma}\cdot J$ auf.

Betrachten wir ein Ruhelektron bei Vernachlässigung der Gravitation und der magnetischen Spinwirkung. Es verschwindet dann die linke Seite von (31) und auch alle Größen, außer:

$$J_4 = ie, \quad J = \nu, \quad F_{4q} = iE_q \quad (q = 1, 2, 3), \quad f = \tau\Phi, \quad F_q = \frac{\partial\Phi}{\partial x_q}, \tag{32}$$

und wir erhalten:

$$\frac{e}{\nu}E_q + \frac{\partial\Phi}{\partial x_q} = 0 \quad (q = 1, 2, 3). \tag{33}$$

Der Poincarésche Druck ist Gradient einer Skalarfunktion, die also proportional der als „Eigenpotential" eingeführten Funktion ist.

§ 2. Wir betrachten die Variation des Integrals:

$$\int \mathfrak{T}\,dx = \int \varrho\,h\,dx = \int (R - \tfrac{1}{4}\mathsf{F}_{km}\mathsf{F}_{km} - \tfrac{1}{9}\mathsf{F}_k\mathsf{F}_k)\,h\,dx,$$

wobei die h_{am} variiert werden und die Variationen der h_{am} und deren erste Ableitungen auf dem Rande verschwinden. Setzen wir:

$$\varkappa = \frac{\tau^2}{2} = \frac{8\pi g}{c^4}. \tag{34}$$

Wir erhalten:

$$\delta \int \mathfrak{T}\, dx = -2 \int \mathfrak{T}^{\alpha\varrho} h_{\varrho m}\, \delta h_{\alpha m}\, dx \tag{35}$$

mit

$$\mathfrak{T}_{\alpha\beta} = (R_{\alpha\beta} - \tfrac{1}{2} g_{\alpha\beta} R + \varkappa \mathsf{E}_{\alpha\beta}) h. \tag{36}$$

Der Ausdruck

$$\mathsf{E}_{\alpha\beta} = -F_{\alpha\varkappa} F_\beta^{\ \varkappa} + \tfrac{1}{4} g_{\alpha\beta} F_{\varkappa\varrho} F^{\varkappa\varrho} - F_\alpha F_\beta + \tfrac{1}{2} g_{\alpha\beta} F_\varkappa F^\varkappa \tag{37}$$

stellt den elektromagnetischen Energie-Impulstensor dar. Man sieht, daß er neben dem Maxwellschen Teil

$$-F_{\alpha\varkappa} F_\beta^{\ \varkappa} + \tfrac{1}{4} g_{\alpha\beta} F_{\varkappa\varrho} F^{\varkappa\varrho}$$

noch einen „Poincaréschen" Teil

$$-F_\alpha F_\beta + \tfrac{1}{2} F_\varkappa F^\varkappa \cdot g_{\alpha\beta}$$

enthält. Nun folgt:

$$\mathsf{E} = \mathsf{E}_\varkappa^{\ \varkappa} = F_\varkappa F^\varkappa. \tag{38}$$

Wir betrachten die Variation $\delta \int \mathfrak{T}\, dx$, wobei jetzt f_a, f variiert werden und deren Variationen auf dem Rande verschwinden. Dann wird

$$\delta \int \mathfrak{T}\, dx = -\tau \int \{\delta_\varrho F^{\alpha\varrho} \cdot \delta f_a - \delta_\varrho F^\varrho \cdot \delta f\}\, h\, dx, \tag{39}$$

wobei, wie in (20), das Zeichen δ_ϱ die Riemannsche Ableitung nach x^ϱ bedeutet.

§ 3. Betrachten wir die Gleichungen (22) für eine Riemannsche Parallelübertragung in unserem speziellen R_6. Sie zerfallen in drei Gruppen:

$$\left.\begin{aligned} dA_m - \Pi_{klm} A_k ds_l &= -\tfrac{1}{2}\mathsf{F}_{mk}(A_0 ds_k + A_k ds_0) - \tfrac{1}{2}\mathsf{F}_m(A_0 ds_5 + A_5 ds_0), \\ dA_5 &= \tfrac{1}{2}\mathsf{F}_k(A_0 ds_k + A_k ds_0), \\ dA_0 &= \tfrac{1}{2}\mathsf{F}_{kl} A_k ds_l + \tfrac{1}{2}\mathsf{F}_k(A_k ds_5 - A_5 ds_k). \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Setzen wir wie in (23):

$$A_m = \xi_m = \frac{ds_m}{ds}, \quad A_5 = \frac{ds_5}{ds} = \xi_5, \quad A_0 = \frac{ds_0}{ds}, \tag{41}$$

so folgt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{ds}\xi_m - \Pi_{klm}\xi_k\xi_l &= -\left(\frac{ds_0}{ds}\right)\{\mathsf{F}_{mk}\xi_k + \mathsf{F}_m\xi_5\}, \\ \frac{d}{ds}\xi_5 &= \left(\frac{ds_0}{ds}\right)\mathsf{F}_k\xi_k, \quad \frac{d}{ds}\left(\frac{ds_0}{ds}\right) = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{ds_0}{ds} = \text{const}, \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

also die Bewegungsgleichungen (25) ausgedrückt in Gitterkongruenzen. Es wird

$$\xi_l \left\{\frac{d}{ds}\xi_l - \Pi_{klm}\xi_k\xi_m\right\} + \xi_5\left\{\frac{d}{ds}\xi_5\right\} = 0 \tag{43}$$

analog wie in (26). Nun ist

$$\Pi_{klm}\xi_k\xi_m \equiv 0, \quad \text{da} \quad \Pi_{klm} \equiv -\Pi_{mlk}, \tag{44}$$

und wenn wir wieder

$$\xi_5 = \text{const} \tag{45}$$

postulieren, so folgt aus (43):

$$\xi_l\xi_l = \text{const}. \tag{46}$$

Wir können ferner s so wählen, daß die Konstante in (46) gleich 1 wird.

Bemerkung: Eine Größe, die sich bei beliebigen Umdrehungen des Gitters in jedem Punkte:

$$h'_{am} = \vartheta_{mr}h_{ar}, \quad \vartheta_{ms}\vartheta_{ns} = \vartheta_{sm}\vartheta_{sn} = \varepsilon_{mn} = \begin{cases} 1, & m = n \\ 0, & m \neq n \end{cases}$$

die ϑ_{mr} sind beliebige Koordinatenfunktionen, folgendermaßen:

$$\mathsf{A}'_{mnk\ldots} = \vartheta_{mr}\vartheta_{ns}\vartheta_{kt}\ldots\mathsf{A}_{rst\ldots},$$

transformiert, heißt eine Beinkovariante. Eine Größe, die sich bei diesen Umdrehungen nicht ändert, heißt Beininvariante. Beininvarianten sind z. B. die Größen $g_{\alpha\beta}$, f_a, f und die Skalare R, ϱ. Beintensor ist z. B. R_{kl}. Die Riemannsche Parallelübertragung im R_6 (42) ist beinkovariant. Beininvarianten sind noch $\mathfrak{T}_{\alpha\beta}$, $\mathsf{E}_{\alpha\beta}$. Da von der Natur aus kein Liniengitter ausgezeichnet ist, so sind wir gar nicht berechtigt, durch irgendwelche Einschränkungen ein spezielles Gitter herauszugreifen. Es bleibt eine sechsparametrische Willkür, die durch die sechs beliebigen Funktionen ϑ_{mr} dargestellt wird. Die h_{am} sind also nur bis zu einer beliebigen Umdrehung des Gitters mit beliebigen Drehkoeffizienten ϑ_{mr} bestimmt. Von einem „Fernparallelismus" darf hier keine Rede sein. Deswegen müssen alle unsere Ausdrücke und Gleichungen beinkovariant sein.

Teil III. Materiewellen.

§ 1. Wir wissen nun aus der Wellenmechanik, daß das geodätische Prinzip nur eine Näherung des wellenmechanischen Prinzips ist, das sich hier folgendermaßen ausdrückt:

Die beininvariante Dichte

$$\mathfrak{M} = \frac{1}{i}\hbar\{\tilde{\omega}\,\varepsilon_l\,\gamma_l[\omega]_l + \tilde{\omega}\,\gamma_5[\omega]_5\}, \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 1, \ \varepsilon_4 = i, \tag{47}$$

verschwindet für den reellen Vorgang. Hier sind ω die Führungspotentiale der Materie, $\tilde{\omega}$ deren konjugierte Komplexe, γ_l, γ_5 Hermitesche Matrizen, $[\ldots]_l$, $[\ldots]_5$ beinkovariante Operatoren.

Wir sehen zugleich, daß die Forderung

$$\mathfrak{M} = 0 \tag{48}$$

auf Grund der durch Variation der „Führungspotentiale" in

$$\delta \int \mathfrak{M}\, dx = 0 \tag{49}$$

entstehenden Gleichungen das wellenmechanische Analogon zu der klassischen Forderung (43) bildet. Wir setzen*:

$$\left.\begin{aligned} \omega &= \psi(x^1, x^2, x^3, x^4)\, e^{i\mu x^5 + i a x^0}, \\ \bar{\omega} &= \bar{\psi}(x^1, x^2, x^3, x^4)\, e^{-i\mu x^5 - i a x^0}. \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

Die Formeln (50) drücken die wellenmechanische Zylindrizität bezüglich x^5, x^0 aus. In der Wellenmechanik kommen bei den verschiedenen Darstellungen nur die folgenden 16 Hermiteschen Matrizen in Betracht:

$$\left.\begin{aligned}
\sigma_1 &= \begin{pmatrix} 0&1&0&0\\ 1&0&0&0\\ 0&0&0&1\\ 0&0&1&0 \end{pmatrix} & \sigma_2 &= \begin{pmatrix} 0&-i&0&0\\ i&0&0&0\\ 0&0&0&-i\\ 0&0&i&0 \end{pmatrix} & \sigma_3 &= \begin{pmatrix} 1&0&0&0\\ 0&-1&0&0\\ 0&0&1&0\\ 0&0&0&-1 \end{pmatrix} \\
\varrho_1 &= \begin{pmatrix} 1&0&0&0\\ 0&1&0&0\\ 0&0&-1&0\\ 0&0&0&-1 \end{pmatrix} & \varrho_2 &= \begin{pmatrix} 0&-i&0&0\\ i&0&0&0\\ 0&0&0&i\\ 0&0&-i&0 \end{pmatrix} & \varrho_3 &= \begin{pmatrix} 0&0&1&0\\ 0&0&0&1\\ 1&0&0&0\\ 0&1&0&0 \end{pmatrix} \\
\lambda_1' &= \begin{pmatrix} 0&1&0&0\\ 1&0&0&0\\ 0&0&0&-1\\ 0&0&-1&0 \end{pmatrix} & \lambda_2' &= \begin{pmatrix} 0&-i&0&0\\ i&0&0&0\\ 0&0&0&i\\ 0&0&-i&0 \end{pmatrix} & \lambda_3' &= \begin{pmatrix} 1&0&0&0\\ 0&-1&0&0\\ 0&0&-1&0\\ 0&0&0&1 \end{pmatrix} \\
\lambda_1'' &= \begin{pmatrix} 0&0&0&i\\ 0&0&i&0\\ 0&-i&0&0\\ -i&0&0&0 \end{pmatrix} & \lambda_2'' &= \begin{pmatrix} 0&0&0&1\\ 0&0&-1&0\\ 0&-1&0&0\\ 1&0&0&0 \end{pmatrix} & \lambda_3'' &= \begin{pmatrix} 0&0&i&0\\ 0&0&0&-i\\ -i&0&0&0\\ 0&i&0&0 \end{pmatrix} \\
\lambda_1''' &= \begin{pmatrix} 0&0&0&1\\ 0&0&1&0\\ 0&1&0&0\\ 1&0&0&0 \end{pmatrix} & \lambda_2''' &= \begin{pmatrix} 0&0&0&-i\\ 0&0&i&0\\ 0&-i&0&0\\ i&0&0&0 \end{pmatrix} & \lambda_3''' &= \begin{pmatrix} 0&0&1&0\\ 0&0&0&-1\\ 1&0&0&0\\ 0&-1&0&0 \end{pmatrix} & \varepsilon &= \begin{pmatrix} 1&0&0&0\\ 0&1&0&0\\ 0&0&1&0\\ 0&0&0&1 \end{pmatrix}
\end{aligned}\right\} \tag{51}$$

* Bei der x^0-Transformation (3) bleiben ω, $\bar{\omega}$ nur dann invariant, wenn zugleich ψ, $\bar{\psi}$ die Transformation:

$$\psi' = \psi\, e^{i a \lambda}, \quad \bar{\psi}' = \bar{\psi} \cdot e^{-i a \lambda}$$

ausführen.

Bilden a, b, c eine zyklische Permutation der Zahlen 1, 2, 3, so folgen die Beziehungen:

$$\sigma_a \sigma_b = -\sigma_b \sigma_a = i \sigma_c, \quad \varrho_a \varrho_b = -\varrho_b \varrho_a = i \varrho_c. \tag{52}$$

Ferner

$$\sigma_a^2 = \varrho_a^2 = \varepsilon, \tag{53}$$

und wenn a, b ein irgendwelches Paar der Zahlen 1, 2, 3 darstellen, auch:

$$\sigma_a \varrho_b = \varrho_b \sigma_a = \lambda_a^{(b)}. \tag{54}$$

§ 2. Wir werden als γ_p γ_5 in (47) solche Matrizen wählen, daß für $a, b = 1, 2, 3, 5$

$$\tfrac{1}{2}(\gamma_a \gamma_b + \gamma_b \gamma_a) = \varepsilon_{ab} \varepsilon, \tag{55}$$

und als γ_4 wählen wir die Einheitsmatrix ε. Dadurch erreichen wir, daß der wellenmechanische Anteil des Energieimpulstensors symmetrisiert werden kann. In der Weylschen Darstellung* der Wellengleichungen ist

$$\left\{\sum_{q=1}^{3} \sigma_q \left(\frac{\partial}{\partial x_q} + i a f_q\right) + i \varrho_1 \left(\frac{\partial}{\partial x_4} + i a f_4\right) + \varrho_3 \mu\right\} \psi = 0. \tag{56}$$

Nach Multiplikation mit ϱ_1 entstehen die Gleichungen:

$$\left\{\sum_{q=1}^{3} \lambda_q' \left(\frac{\partial}{\partial x_q} + i a f_q\right) + i \varepsilon \left(\frac{\partial}{\partial x_4} + i a f_4\right) + \varrho_3 i \mu\right\} \psi = 0. \tag{57}$$

Ersetzen wir ψ durch die aus (50) zu bestimmenden ω, und setzen wir

$$\gamma_q = \lambda_q' \quad (q = 1, 2, 3), \quad \gamma_4 = \varepsilon, \quad \gamma_5 = \varrho_3, \tag{58}$$

so nimmt (57) die Form

$$\left\{\varepsilon_l \gamma_l \left(\frac{\partial}{\partial x_l} + f_l \frac{\partial}{\partial x_0}\right) + \gamma_5 \frac{\partial}{\partial x_5}\right\} \omega = 0 \tag{59}$$

an. Setzen wir ferner**:

$$J_m = \bar{\psi} \varepsilon_m \gamma_m \psi, \quad J = \bar{\psi} \gamma_5 \psi, \quad I = \bar{\psi} \varrho_2 \psi, \tag{60}$$

so folgt:

$$J_m J_m + J^2 = -I^2, \tag{61}$$

welche Formel das wellenmechanische Analogon der Formel

$$\xi_m \xi_m + \xi_5^2 = \text{const}, \tag{62}$$

die eine bloße Folge aus (43), (44) ist, darstellt.

---

* H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik. Leipzig, Verlag S. Hirzel, 1928.

** J_m ist ein beinkovarianterVektor; J, I dagegen sind Beininvarianten.

Jetzt zur Bestimmung der beinkovarianten Operatoren $[\ldots]_l$, $[\ldots]_5$. Setzen wir:

$$\left.\begin{aligned} \mathsf{A}_{23} &= -\frac{i}{4}\sigma_1, & \mathsf{A}_{41} &= \frac{1}{4}\lambda_1', \\ \mathsf{A}_{31} &= -\frac{i}{4}\sigma_2, & \mathsf{A}_{42} &= \frac{1}{4}\lambda_2', & \mathsf{A}_{km} &= -\mathsf{A}_{mk}, \\ \mathsf{A}_{12} &= -\frac{i}{4}\sigma_3, & \mathsf{A}_{43} &= \frac{1}{4}\lambda_3', \end{aligned}\right\} \tag{63}$$

so können wir beweisen, daß die Operatoren

$$\left.\begin{aligned} [\ldots]_l &= \left\{\frac{d}{ds_l} - \Pi_{klm}\,\varepsilon_k\,\varepsilon_m\,\mathsf{A}_{km}\right\}, \\ [\ldots]_5 &= \left\{\frac{d}{ds_5}\right\} \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

die gesuchten beinkovarianten Operatoren sind. Überraschend ist die Analogie mit den eingeklammerten Ausdrücken in (43).

§ 3. Nach einer Rechnung auf Grund der Formeln (6) und (50) wird

$$\begin{aligned} [\ldots]_l &= \left\{h_l^\varrho\left(\frac{\partial}{\partial x^\varrho} + i\,a\,f_\varrho\right) - \Pi_{klm}\,\varepsilon_k\,\varepsilon_m\,\mathsf{A}_{km}\right\}, \\ [\ldots]_5 &= i\,(\mu + a\,f). \end{aligned}$$

Nun folgt für die beininvariante Dichte $\mathfrak{M}$:

$$\mathfrak{M} = h\cdot\left\{-i\,\tilde{\psi}\,\gamma_m\,\varepsilon_m\,h_m^\varrho\frac{\partial\psi}{\partial x^\varrho} + \frac{i}{2}\Lambda_m J_m + \frac{1}{24}S_{klm}J_{klm} + \mu J + a f_m J_m + a f J\right\}, \tag{65}$$

wobei wir setzten:

$$J_{klm} = \tilde{\psi}\,\varepsilon_k\,\varepsilon_l\,\varepsilon_m\,H_{klm}\,\psi \tag{66}$$

und

$$H_{432} = \sigma_1, \quad H_{413} = \sigma_2, \quad H_{421} = \sigma_3, \quad H_{123} = -\varrho_1. \tag{67}$$

Der Operator H_{klm} ist antisymmetrisch in allen Indizien. Die einfachste beininvariante Dichte hat die Form

$$\mathfrak{Z} = \mathfrak{T} + k\cdot\mathfrak{M}. \tag{68}$$

Hier sind die ψ so normiert, daß sie die Dimension $[c\,m^{-3/2}]$ haben. Die Konstante k hat dann die Dimension $[c\,m^2]$.

Setzen wir

$$f_a = \tau\,\varphi_a, \qquad f = \tau\,\Phi, \tag{69}$$

wo τ nach (30) gleich $\frac{4\sqrt{\pi g}}{c^2}$ ist. Die φ_α sind die mit $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ multiplizierten Potentiale des elektromagnetischen Feldes, und Φ ist die auch mit $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ multiplizierte Druckfunktion*. Wir bekommen nämlich eine Anpassung an der Empirie, wenn wir die folgende Wahl der Konstanten k, a, μ machen:

$$-k = \frac{8gh}{c^3}, \quad -a = \frac{\pi e c}{h\sqrt{g}}, \quad \mu = \frac{2\pi m_0 c}{h}. \tag{70}$$

Die Konstante $\varkappa$ ist aus (34) bestimmt, also gleich $\frac{8\pi g}{c^4}$. Ferner ist das Vorzeichen der e in a entweder positiv oder negativ. Wenn e verschwindet (Licht), so ist auch $a = 0$. μ hat zwei mögliche Werte. Es kann aber verschwinden (Licht). Die verschiedenen Bausteine der Materie (Elektronen, Protonen, Lichtquanten) haben in der dargelegten Theorie verschiedene Perioden bezüglich x^5, x^0.

Teil IV. Hamiltonsches Prinzip und Feldgleichungen.

§ 1. Als Hamiltonsche Funktion wählen wir nun die Dichte $\mathfrak{Z}$ in (68). Die Variation der $h_{\alpha m}$ liefert die beininvarianten Gleichungen**:

$$\begin{aligned}
&-\tfrac{1}{2}\mathsf{A}_{\alpha\beta} \equiv R_{\alpha\beta} - \tfrac{1}{2} g_{\alpha\beta} R \\
&+ \varkappa \{ - F_{\alpha\varkappa} F_\beta^{\cdot\varkappa} + \tfrac{1}{4} g_{\alpha\beta} F_{\varkappa\varrho} F^{\varkappa\varrho} - E_\alpha E_\beta + \tfrac{1}{2} g_{\alpha\beta} E_\varkappa E^\varkappa \} \\
&- \frac{ik}{4} \left\{ \bar{\psi} \varepsilon_m \gamma_m \left(\frac{\partial}{\partial x_\varrho} + i a f_\varrho \right) \psi - \left(\frac{\partial}{\partial x^\varrho} - i a f_\varrho \right) \bar{\psi} \varepsilon_m \gamma_m \psi \right\} \cdot (h_{\alpha m} \varepsilon_\beta^{\cdot\varrho} - h_m^\varrho g_{\alpha\beta}) \\
&+ \frac{k}{8} \{ \delta_\varrho J^\varrho_{\alpha\cdot\beta} + J_\alpha^{\cdot\varrho\mu} (\Lambda_{\beta\varrho\mu} - \tfrac{1}{2} \Lambda_{\varrho\mu\beta}) - \tfrac{1}{6} g_{\alpha\beta} J^{\varkappa\varrho\mu} S_{\varkappa\varrho\mu} \} \\
&- \frac{k}{2} g_{\alpha\beta} (\mu + a f) J = 0.
\end{aligned} \tag{71}$$

Die Variation der f_α und f liefert die beininvarianten Gleichungen:

$$-\frac{1}{\tau}\mathsf{A}_\alpha \equiv \delta_\varrho F_\alpha^{\cdot\varrho} - \frac{ka}{\tau} h_{\alpha m} J_m = 0. \tag{72}$$

$$\frac{1}{\tau}\mathsf{A} \equiv \delta_\varrho E^\varrho + \frac{ka}{\tau} J = 0; \tag{73}$$

---

* Ebenso sind die $g_{\alpha\beta}$ die mit $\frac{2}{c^2}$ multiplizierten Schwerepotentiale. Alles in rationellem Maßsystem ausgedrückt. Keine Verwechslung der Konstante h in (70) mit dieser in (1)!

** Keine Verwechslung mit den A_{km}-Operatoren in (63)!

Schließlich liefert die Variation der ψ, $\bar{\psi}$:

$$\frac{1}{k} B \equiv i\left(\frac{\partial}{\partial x^\varrho} - i a f_\varrho\right)\bar{\psi}\, h^\varrho_m\, \varepsilon_m \gamma_m - \frac{i}{2}\Lambda_m \psi \varepsilon_m \gamma_m + \frac{1}{24} S_{klm}\bar{\psi}\varepsilon_k\varepsilon_l\varepsilon_m H_{klm} + (\mu + af)\bar{\psi}\gamma_5 = 0; \tag{74}$$

$$\frac{1}{k}\bar{B} \equiv -i\varepsilon_m\gamma_m h^\varrho_m\left(\frac{\partial}{\partial x^\varrho} + i a f_\varrho\right)\psi + \frac{i}{2}\Lambda_m\varepsilon_m\gamma_m\psi + \frac{1}{24} S_{klm}\varepsilon_k\varepsilon_l\varepsilon_m H_{klm}\psi + (\mu + af)\gamma_5\psi = 0. \tag{75}$$

Die Gleichungen (74), (75) gelten auch bei beliebigen Gitterkongruenzen. Berücksichtigt man die Formeln

$$\left.\begin{aligned} \delta_\alpha h_{\beta m} &= \Pi^{\cdots\nu}_{\beta\alpha} h_{\nu m}, & \delta_\alpha\psi &= \frac{\partial\psi}{\partial x^\alpha}, \\ \delta_\varrho h^\varrho_m &= -\Lambda_m, & \delta_\alpha\bar{\psi} &= \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x^\alpha}, \end{aligned}\right\} \tag{76}$$

so kann man auf Grund der Gleichungen (74), (75) beweisen, daß

$$A_{\alpha\beta} = A_{\beta\alpha}. \tag{77}$$

Hätten wir für γ_4 die Orthogonalitätsbedingungen (55) mit den übrigen γ_1, γ_2, γ_3, γ_5 gefordert, so wären wir erstens zu nicht beiminvarianten Gleichungen (71) gekommen, und dann dürfte die Beziehung (77) auf Grund der Gleichungen (74), (75) nicht möglich sein.

Die Beziehung (77) ist aber keine Identität, sondern sie besteht, wie gesagt, auf Grund der Gleichungen (74), (75).

§ 2. Bei einer infinitesimalen Koordinatentransformation* ist

$$\left.\begin{aligned} \delta h_{\alpha m} &= \frac{\partial h_{\alpha m}}{\partial x_\varrho}\xi^\varrho + h_{\varrho m}\frac{\partial\xi^\varrho}{\partial x^\alpha}, & \delta f_\alpha &= \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_\varrho}\xi^\varrho + f_\varrho\frac{\partial\xi^\varrho}{\partial x^\alpha}, \\ \delta f &= \frac{\partial f}{\partial x_\varrho}\xi^\varrho, & \delta\psi &= \frac{\partial\psi}{\partial x_\varrho}\xi^\varrho, & \delta\bar{\psi} &= \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x_\varrho}\xi^\varrho; \end{aligned}\right\} \tag{78}$$

bei einer infinitesimalen x^0-Transformation dagegen:

$$\left.\begin{aligned} \delta h_{\alpha m} &= 0, & \delta f_\alpha &= \frac{\partial\lambda}{\partial x^\alpha}, \\ \delta f &= 0, & \delta\psi &= -i a\lambda\psi, & \delta\bar{\psi} &= i a\lambda\bar{\psi}. \end{aligned}\right\} \tag{79}$$

Da wir haben:

$$\int\{A^{\alpha\varrho} h_{\varrho m}\delta h_{\alpha m} + A^\alpha\delta f_\alpha + A\delta f + B\delta\psi + \delta\psi\bar{B}\}\, h\, dx \equiv 0, \tag{80}$$

* Wieder keine Verwechslung mit den Größen ξ^α in (23)!

gleichwohl, ob wir in (80) die Variationen (78) oder (79) setzen, so folgen die fünf Identitäten:

$$-\delta_\varrho A^\varrho_{.a} + A^{\varrho\varkappa}\Pi_{\varrho a\varkappa} + \tau F_{a\varkappa}A^\varkappa - f_a\delta_\varkappa A^\varkappa + A\frac{\partial f}{\partial x^a} + B\frac{\partial \psi}{\partial x^a} + \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial x^a}\tilde{B} \equiv 0; \tag{81}$$

$$-\delta_\varrho A^\varrho - iaB\psi + ia\tilde{\psi}\tilde{B} \equiv 0. \tag{82}$$

Wir setzen:

$$\mathfrak{A}_{a\beta} \equiv -2(R_{a\beta} - \tfrac{1}{2}g_{a\beta}R) - 2\varkappa\cdot T_{a\beta}. \tag{83}$$

Nach der Bianchischen Identität:

$$\delta_\varrho(R^\varrho_{.a} - \tfrac{1}{2}\varepsilon_a^{\cdot\varrho}R) \equiv 0 \tag{84}$$

gilt die Identität (81) auch dann, wenn an die Stelle der Größe $A_{a\beta}$ nur die Größe $-2\varkappa T_{a\beta}$ tritt. Es folgt aus (71), (83):

$$\delta_\varrho T^\varrho_{.a} = 0. \tag{85}$$

Aus (72) folgt ferner:

$$\delta_\varrho J^\varrho = 0. \tag{86}$$

Die Gleichungen (85), (86) sind die fünf Kontinuitätsgleichungen. Ihre Integration liefert Formeln, die, kombiniert, die quantenmechanischen Gesetze ergeben.

§ 3. Die Gleichungen (71), (72), (73), welche die Größen $g_{a\beta}$, f_a, f bestimmen*, haben den Charakter von Kausalitätsgleichungen, da sie von zweiter Ordnung bezüglich $g_{a\beta}$ bzw. f_a bzw. f sind. Die Gleichungen (74), (75) sind von erster Ordnung bezüglich ψ, $\tilde{\psi}$ und haben somit nicht den Charakter von Kausalitätsgleichungen. Sie werden deshalb als notwendige Nebenbedingungen zu den Gleichungen (71), (72), (73) aufgefaßt. Erst auf Grund dieser Nebenbedingungen haben auch die fünf Kontinuitätsgleichungen (85), (86) einen bestimmten Sinn.

Bei Berücksichtigung von (86) folgt:

$$\frac{1}{2k}(\tilde{\psi}\tilde{B} + B\psi)h = \mathfrak{M}. \tag{87}$$

Es folgt dann aus (74), (75):

$$\mathfrak{M} = 0,$$

also die Gleichung (48), womit auch erwiesen ist, daß die Wahl (64) der Operatoren $[\ldots]_p$, $[\ldots]_s$ dem wellenmechanischen Prinzip entspricht**.

* Da auf Grund der Gleichungen (74), (75) die Beziehung (77) besteht, so sind in (71) nur zehn Gleichungen enthalten, die die zehn $g_{a\beta}$ bestimmen.

** Sollte die künftige Forschung eine Variabilität der Ruhmasse oder der elektrischen Ladung des Elektrons ergeben, so müßte auch die wellenmechanische Zylinderbedingung (50) hinfällig sein. Solange wir aber eine Vernichtung der Elektronen nicht zulassen, hat die erwähnte Bedingung einen natürlichen Sinn.

Aus (71), (74), (75) folgt bei Berücksichtigung von (69), (70):

$$\frac{1}{\varkappa} R = F_\mu F^\mu + (m_0 c^2 - e\sqrt{4\pi}\,\Phi)\, J. \tag{88}$$

Die Weltkrümmung besteht somit aus zwei Teilen: Feldkrümmung $\varkappa F_\mu F^\mu$ und Materiewellenkrümmung $\varkappa\,(m_0 c^2 - e\sqrt{4\pi}\,\Phi)\cdot J$.

Bei Vernachlässigung der Gravitation können die Gleichungen (72), (73) unter Berücksichtigung von (69), (70) geschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 \varphi_a}{\partial x_\varrho^2} + \sqrt{4\pi}\cdot e\cdot J_a &= 0, \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_\varrho^2} + \sqrt{4\pi}\cdot e\, J &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{89}$$

wobei

$$\frac{\partial \varphi_\varrho}{\partial x_\varrho} = 0 \tag{90}$$

wie üblich gesetzt wurde.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität, 15. Januar 1930.

Anhang.

(Eingegangen am 9. Februar 1930.)

Wir setzen allgemein in sechsdimensionaler Schreibweise:

$$\left.\begin{aligned} &\gamma_1 = \lambda_1', \quad \gamma_2 = \lambda_2', \quad \gamma_3 = \lambda_3', \quad \gamma_4 = \varepsilon, \quad \gamma_5 = \varrho_3, \quad \gamma_0 = \varrho_2, \\ &A_{23} = -\frac{i}{4}\sigma_1, \quad A_{31} = -\frac{i}{4}\sigma_2, \quad A_{12} = -\frac{i}{4}\sigma_3, \quad A_{41} = \frac{1}{4}\lambda_1', \\ &\qquad A_{42} = \frac{1}{4}\lambda_2', \quad A_{43} = \frac{1}{4}\lambda_3', \\ &A_{15} = \frac{i}{4}\lambda_1'', \qquad A_{25} = \frac{i}{4}\lambda_2'', \qquad A_{35} = \frac{i}{4}\lambda_3'', \qquad A_{45} = \frac{1}{4}\varrho_3, \\ &\qquad A_{05} = -\frac{i}{4}\varrho_1, \\ &A_{01} = \frac{i}{4}\lambda_1''', \qquad A_{02} = \frac{i}{4}\lambda_2''', \qquad A_{03} = \frac{i}{4}\lambda_3''', \qquad A_{40} = \frac{1}{4}\varrho_2, \\ &\qquad A_{k'm'} = -A_{m'k'} \qquad (k', m' = 1, 2, 3, 4, 5, 0), \\ &\varepsilon_1 = 1, \quad \varepsilon_2 = 1, \quad \varepsilon_3 = 1, \quad \varepsilon_4 = i, \quad \varepsilon_5 = 1, \quad \varepsilon_0 = 1. \end{aligned}\right\} \tag{91}$$

Setzen wir ferner:

$$\mathsf{A}_{m'} = \widetilde{\omega}\, \varepsilon_{m'}\, \gamma_{m'}\, \omega, \qquad A^{\alpha'} = H_{m'}^{\alpha'}\, A_{m'} \tag{92}$$

und

$$D_{l'}\, \mathsf{A}_{m'} = H_{\alpha' m'}\, H_{l'}^{\mu'}\, D_{\mu'}\, A^{\alpha'}, \tag{93}$$

so folgt die Beziehung:

$$D_{l'}\, \mathsf{A}_{m'} = \frac{d\, A_{m'}}{d\, s_{l'}} - \pi_{k' l' m'}\, \mathsf{A}_{k'}. \tag{94}$$

Nun setzen wir in analoger Weise:

$$\left.\begin{aligned} D_{l'}\, \omega &= \frac{d\, \omega}{d\, s_{l'}} - \pi_{k' l' r'}\, \varepsilon_{k'}\, \varepsilon_{r'}\, \mathsf{A}_{k' r'}\, \omega, \\ D_{l'}\, \widetilde{\omega} &= \frac{d\, \widetilde{\omega}}{d\, s_{l'}} - \widetilde{\omega}\, \pi_{k' l' r'}\, \varepsilon_{k'}\, \varepsilon_{r'}\, \mathsf{A}^{+}_{k' r'}, \end{aligned}\right\} \tag{95}$$

wo $\mathsf{A}^{+}_{k' r'}$ die transponierte Matrix von $\mathsf{A}_{k' r'}$ ist.

Aus (92), (94), (95) folgt:

$$\varepsilon_{m'}\, \varepsilon_{k'}\, \varepsilon_{r'}\, \pi_{k' l' r'}\, (\mathsf{A}^{+}_{k' r'}\, \gamma_{m'} + \gamma_{m'}\, \mathsf{A}_{k' r'}) = \varepsilon_{k'}\, \pi_{k' l' m'}\, \gamma_{k'}. \tag{96}$$

In der Tat sind die Beziehungen (96) identisch erfüllt, womit auch die Richtigkeit der Formeln (95) erwiesen ist.

Die Formel

$$J_m\, J_m + J^2 = -I^2$$

kann auch so geschrieben werden:

$$\mathsf{A}_{m'}\, \mathsf{A}_{m'} = 0. \tag{97}$$

Für eine Riemannsche Parallelverschiebung in unserem speziellen R_6:

$$D\, \mathsf{A}_{m'} = D_{l'}\, \mathsf{A}_{m'}\, d\, s_{l'} = d\, \mathsf{A}_{m'} - \pi_{k' l' m'}\, \mathsf{A}_{k'}\, d\, s_{l'} = 0. \tag{98}$$

In der Wellenmechanik hat aber (98) keinen Sinn, da das geodätische Prinzip nicht mehr gilt. Wir wollen es durch das folgende Prinzip ersetzen:

Die Dichte

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{M}' &= \frac{1}{i}\, h\, \widetilde{\omega}\, \varepsilon_{l'}\, \gamma_{l'}\, D_{l'}\, \omega - \mathfrak{N}, \\ \text{wo} \qquad \mathfrak{N} &= h\, (-\tfrac{1}{8}\, F_{k m}\, \widetilde{\psi}\, \varepsilon_k\, \varepsilon_m\, \nu_{k m} \psi + \tfrac{1}{4}\, F_m\, \widetilde{\psi}\, \varepsilon_m\, H_m\, \psi + a\, I) \end{aligned}\right\} \tag{99}$$

und

$$H_1 = H_{432} = \sigma_1,\ H_2 = H_{413} = \sigma_2,\ H_3 = H_{421} = \sigma_3,\ H_4 = -H_{123} = \varrho_1,$$

$$\begin{aligned} \nu_{23} &= \lambda''_1, & \nu_{41} &= \lambda'''_1, \\ \nu_{31} &= \lambda''_2, & \nu_{42} &= \lambda'''_2, \qquad \nu_{km} = \nu_{mk}, \\ \nu_{12} &= \lambda''_3, & \nu_{43} &= \lambda'''_3, \end{aligned}$$

verschwindet auf Grund der Wellengleichungen.

Eine Berechnung liefert:

$$\mathfrak{M}' = \mathfrak{M} = \frac{1}{i} h \left[\widetilde{\omega}\, \varepsilon_l \gamma_l [\omega]_l + \widetilde{\omega}\, \gamma_5 [\omega]_5 \right]. \qquad (100)$$

Zum Schluß möchte ich bemerken, daß die Idee von der Beinkovarianz der Wellengleichungen auch von H. Weyl* und V. Fock** geäußert wurde. Die vorliegende Arbeit unterscheidet sich gründlich von den bisherigen Versuchen in dieser Richtung.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität, 1. Februar 1930.

Zusatz bei der Korrektur (15. März 1930).

Wem das Vorhandensein des Ruhmassengliedes μ unnatürlich erscheinen sollte, kann auch annehmen:

$$\mu = 0, \qquad f = \tau \Phi. \qquad \Phi = -\frac{m_0 c^2}{e\sqrt{4\pi}} Z,$$

wo Z eine von 1 wenig abweichende Funktion ist. Es ist ferner möglich, daß in der Hamiltonschen Funktion außer $\mathfrak{M}$ noch die zwei ersten Wechselwirkungsfunktionen in dem Ausdruck $\mathfrak{N}$ hinzukommen, so daß man Rechenschaft der jedoch noch sehr zweifelhaften Zerstrahlungsprozesse geben könnte.

Neuerdings hat A. Einstein***, gestützt auf Untersuchungen von E. Cartan****, seine Fernparallelismustheorie wesentlich modifiziert, so daß die früheren Nachteile† derselben von selbst hinfällig werden. In einer folgenden Mitteilung komme ich auf diese neue Form der Theorie zurück.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität.

---

* ZS. f. Phys. **56**, 330, 1929.
** Ebenda **57**, 261, 1929.
*** A. Einstein, Math. Ann. **102**, 685, 1930.
**** E. Cartan, ebenda, S. 698.
† Es handelt sich nur um die physikalischen Identifikationen.

Über die Theorie der elektrischen Adsorption.

Von **K. C. Kar** in Calcutta und **A. Ganguli** in Benares.

(Eingegangen am 19. Januar 1930.)

1919 haben Michaelis und Rona* in ihrer berühmten Arbeit über die Adsorption von Ionen an Blutkohle nicht nur die Erscheinung der polaren oder elektrischen Adsorption aufgewiesen, sondern auch eine regelmäßige Reihenfolge der Adsorbierbarkeit der Ionen gefunden. Seitdem ist dieser Gegenstand von Zeit zu Zeit sowohl theoretisch wie experimentell weiter untersucht worden.

Freundlich** hat die polare Adsorption dadurch erklärt, daß ein bestimmtes Ion vorzugsweise vor dem entgegengesetzt geladenen Ion adsorbiert wird. Später hat Mukherjee*** den Ursprung der Ladung des Adsorbens verfolgt und auch halb quantitativ die Beziehung zwischen Ladung und Konzentration erklärt. Er erhielt auch theoretisch die Reihenfolge der Adsorbierbarkeit der Ionen. Nach ihm wird zuerst ein bestimmtes Ion chemisch adsorbiert, wobei Ion und Adsorbens spezifisch aufeinander reagieren, und daran anschließend wird das entgegengesetzt geladene Ion elektrisch unter Bildung einer elektrischen Doppelschicht adsorbiert. Diejenigen Ionen, deren kinetische Energie zur Loslösung von der entgegengesetzt geladenen Oberfläche nicht ausreicht, werden an der Grenzschicht gebunden bleiben, während andere in Lösung bleiben werden. Durch die Berechnung der Zahl der Zusammenstöße pro Oberflächeneinheit leitete er die folgende Gleichung für die Spezialfälle der Adsorption von H^+- und OH^--Ionen ab:

$$\Theta = k \cdot c \cdot u e^{-\frac{\beta \sigma}{T}}, \qquad (1)$$

wo Θ die adsorbierte Menge ist, k und β Konstanten bedeuten, c die Konzentration und u die Beweglichkeit der H^+- oder OH^--Ionen.

---

* L. Michaelis und P. Rona, Biochem. ZS. **24**, 240, 1919.

** H. Freundlich, Kapillarchemie, engl. Ausgabe, S. 207.

*** J. N. Mukherjee, Phil. Mag. (6) **44**, 321, 1922; vgl. auch K. Fajans und K. v. Beckerath, ZS. f. phys. Chem. **97**, 473, 1921.

Dann hat Stern* die Gedanken von Gouy** und Chapman*** über die diffuse Doppelschicht erweitert und eine interessante Formel für elektrische Adsorption und Ladung erhalten:

$$\eta = F z c \left(e^{\frac{F\psi}{RT}} - e^{-\frac{F\psi}{RT}} \right), \tag{2}$$

wo η die dem Adsorbens mitgeteilte Ladung, ψ das Potential der Doppelschicht, F die mit einem Grammäquivalent eines Ions verbundene Ladung, z die Zahl Ionen pro Grammolekel und c die Konzentration in Grammmolekeln bedeuten. Es ist auch bemerkenswert, daß kürzlich Rinde**** vermittelst der Donanschen Theorie der Membrangleichgewichte die folgende Gleichung abgeleitet hat, die im wesentlichen mit der Sternschen identisch ist:

$$Z = \frac{a}{f} \left(e^{\frac{E_m F}{RT}} - e^{-\frac{E_m F}{RT}} \right). \tag{3}$$

Hier bedeutet Z die adsorbierte Menge, a den Aktivitätskoeffizienten, E_m das Potential der Membran, während F, R und T dieselbe Bedeutung wie in Gleichung (2) haben. Bezüglich anderer wichtiger Arbeiten über elektrische Adsorption mögen die Veröffentlichungen von Gyemant†, Audubert und Quintin†† und Dhar und Chakravarti††† genannt sein.

In einer früheren Arbeit†††† haben die Verfasser schon die Langmuirsche Gleichung für chemische Adsorption statistisch abgeleitet und konnten eine physikalische Deutung seiner Konstante geben. Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um ungefähr auf die gleiche Weise eine Gleichung für die polare Adsorption aufzustellen und so zu zeigen, daß zwischen der chemischen und der elektrischen Adsorption kein wesentlicher Unterschied besteht, worauf schon Freundlich§ und andere hingewiesen haben.

Anstatt anzunehmen, wie Mukherjee es tat, daß die Adsorption der beiden Ionen in zwei getrennten Vorgängen eintritt, werden wir voraussetzen, daß sowohl das positive wie das negative Ion gleichzeitig, teils

---

* O. Stern, ZS. f. Elektrochem. **30**, 508, 1924.
** Gouy, C. R. **149**, 654, 1909.
*** D. L. Chapman, Phil. Mag. (6) **25** 475, 1913.
**** H. Rinde, Phil. Mag. (7) **1**, 32, 1926.
† A. Gyemant, ZS. f. phys. Chem **108**, 387, 1924.
†† H. R. Audubert und M. Quintin, C. R. **180**, 513, 1925.
††† N. R. Dhar und D. N. Chakravarti, Kolloid-ZS. **43**, 377, 1927.
†††† K. C. Kar und A. Ganguli, Phys. ZS. **30**, 918, 1929.
§ H. Freundlich, Kapillarchemie, engl. Ausgabe, S. 202.

chemisch, teils elektrisch, adsorbiert werden, wobei im einen Falle die chemische Adsorption, im anderen die elektrische die ausschlaggebende Rolle spielt. Da sowohl chemische wie elektrische Kräfte in Betracht kommen, wird das Adsorptionspotential die algebraische Summe des gewöhnlichen chemischen Adsorptionspotentials und der anziehenden oder abstoßenden Arbeit der Doppelschicht sein. Bedeuten a_1 und a_2 die chemischen Adsorptionspotentiale pro Grammäquivalent der beiden Ionen, F die mit einem Grammäquivalent der Ionen verbundene Ladung und E das Potential der Doppelschicht, so folgt aus unserer früheren Arbeit*

$$\left.\begin{aligned} \eta_1 &= \frac{n_1 \varrho_1 N c_1}{(2\pi M_1 RT)^{1/2}} \cdot e^{\frac{n_1 a_1 + n_1 F E}{RT}}, \\ \eta_2 &= \frac{n_2 \varrho_2 N c_2}{(2\pi M_2 RT)^{1/2}} \cdot e^{\frac{n_2 a_2 - n_2 F E}{RT}}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

η_1 und η_2 sind die in Grammäquivalenten ausgedrückten adsorbierten Mengen, n_1 und n_2 die Wertigkeiten, c_1 und c_2 die Konzentrationen der beiden Ionenarten in der Lösung, ϱ_1 und ϱ_2 zwei Konstante, die Funktionen der Beweglichkeit und Masse der adsorbierten Ionen sind, M_1 und M_2 die Massen der Ionen, T die Temperatur und R die Gaskonstante. Da nun für alle praktisch vorkommenden Fälle η_1 und η_2 klein sind, können c_1 und c_2 gleich c, der ursprünglichen Konzentration des Elektrolyts gesetzt werden. Setzen wir noch

$$\left.\begin{aligned} K_1 &= \frac{(2\pi M_1 RT)^{1/2}}{N\varrho} \cdot e^{-\frac{n_1 a_1}{RT}} \\ \text{und} \\ K_2 &= \frac{(2\pi M_2 RT)^{1/2}}{N\varrho} \cdot e^{-\frac{n_2 a_2}{RT}}, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

so erhalten wir aus Gleichung (4)

$$\left.\begin{aligned} \eta_1 &= \frac{c n_1}{K_1} e^{\frac{n_1 F E}{RT}} \\ \text{und} \\ \eta_2 &= \frac{c n_2}{K_2} \cdot e^{-\frac{n_2 F E}{RT}}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Wird ein Ion in stärkerem Maße als das andere adsorbiert, so gilt

$$\eta_1 - \eta_2 = z = c\left(\frac{n_1}{K_1} e^{\frac{n_1 F E}{RT}} - \frac{n_2}{K_2} e^{-\frac{n_2 F E}{RT}}\right) \tag{7}$$

* K. C. Kar und A. Ganguli, l. c.

und die von den adsorbierten Teilchen getragene Ladung ist

$$Q = \varepsilon F = c F \left(\frac{n_1}{K_1} e^{\frac{n_1 F E}{R T}} - \frac{n_2}{K_2} e^{-\frac{n_2 F E}{R T}} \right). \tag{8}$$

Da nun $Q = 0$ ist, wenn das Potential der Doppelschicht (E) gleich Null ist, haben wir $\frac{n_1}{K_1} = \frac{n_2}{K_2}$ und wir erhalten somit aus (8)

$$Q = \frac{n N \varrho e^{\frac{n a}{R T}}}{(2 \pi M R T)^{1/2}} c \cdot F \left(e^{\frac{n_1 F E}{R T}} - e^{-\frac{n_2 F E}{R T}} \right) \tag{9}$$

und

$$\varepsilon = \frac{n N \varrho e^{\frac{n a}{R T}}}{(2 \pi M R T)^{1/2}} c \left(e^{\frac{n_1 F E}{R T}} - e^{-\frac{n_2 F E}{R T}} \right). \tag{10}$$

Im Falle der Adsorption der Ionen eines eineinwertigen Elektrolyts gilt

$$\varepsilon = \frac{c}{K} \left(e^{\frac{F E}{R T}} - e^{-\frac{F E}{R T}} \right), \tag{11}$$

wo K, die Langmuirsche Konstante, gleich $\frac{(2 \pi M R T)^{1/2}}{N \varrho} e^{-\frac{a}{R T}}$ ist.

Aus der vorangehenden Ableitung erhalten wir eine quantitative Beziehung zwischen Adsorption, Konzentration und ϱ, das seinerseits eine explizite Funktion der Beweglichkeit und Masse der Ionen ist. Da jedoch nicht genügend Daten zur Verfügung stehen, müssen wir uns mit einer nur qualitativen Erklärung des Obigen begnügen. Da, wie Gleichung (10) zeigt, die Absorption von Wertigkeit, Beweglichkeit und Masse abhängt, folgt die Reihenfolge der Adsorbierkeit der Ionen der gewöhnlichen lyotropen Reihe*.

Wir haben schon darauf hingewiesen, daß in allen Fällen elektrischer Adsorption beide Ionen gleichzeitig adsorbiert werden, wobei das eine vor dem anderen den Vorzug hat. Daher wird, wenn ein geladenes Teilchen in Berührung mit einem Elektrolyt gebracht wird, und wenn das Ion, das die gleiche Ladung wie das Teilchen trägt, stärker adsorbiert wird als das andere, die Ladung größer als die Anfangsladung werden. Wenn dagegen die Adsorption des entgegengesetzt geladenen Ions vorherrscht, so wird die Ladung kleiner werden und in manchen Fällen ihr Vorzeichen wechseln. Wir finden also, daß der Ladungszuwachs von der Adsorbierbarkeit und Wertigkeit des Ions abhängt, das dieselbe Ladung wie die ur-

* J. N. Mukherjee, l. c.; Weiser, Journ. phys. chem. **25**, 665, 1912.

sprüngliche Substanz trägt, während die Verkleinerung und Umkehr der Ladung im allgemeinen durch komplexe und mehrwertige entgegengesetzt geladene Ionen hervorgebracht wird*.

Wir wollen erwähnen, daß die von uns abgeleitete Gleichung (11) den schon in der Einleitung [vgl. Gleichungen (2) und (3)] zitierten von Stern und Rinde sehr ähnlich ist. Rinde hat das Membranpotential bestimmt, und aus der Kenntnis der Aktivität und des Aktivitätskoeffizienten hat er die Menge der Ionen der Chlorwasserstoffsäure berechnet, die nach Gleichung (3) von Schwefelsol adsorbiert werden. Unter der Annahme, daß die bekannte Langmuirsche Gleichung

$$Z = \frac{K_1 c}{1 + K_2 c} = \frac{K_1 a/f}{1 + K_2 a/f} \qquad (12)$$

auch auf die elektrische Adsorption durch Kolloide anwendbar sei, extrapolierte er die Werte der Konstanten K_1 und K_2 in (12) aus zwei bekannten Werten von Z, die aus (3) berechnet waren. Er ging dann dazu über, Z für andere Konzentrationen aus derselben Gleichung (12) zu berechnen. Er fand, daß die beiden Reihen von Z-Werten für verschiedene Konzentrationen, die er nach Gleichung (3) bzw. (12) erhielt, in bemerkenswerter Weise übereinstimmen.

Wir finden nun, daß c und E in Gleichung (11) für a/f bzw. E_m in Gleichung (3) von Rinde stehen. Der einzige Unterschied zwischen unserer Gleichung und der von Rinde liegt in den Konstanten K. Der tatsächlich adsorbierte Betrag wird daher gleich $1/K$ des von Rinde bestimmten sein, und daher müssen die Werte der Konstanten K_1 und K_2 in Gleichung (12), wie er sie extrapoliert hat, mit der Konstanten $1/K$ multipliziert werden. Da die Konstante K überall vorkommt, lassen sich die Versuchsergebnisse von Rinde sehr gut auch durch unsere Gleichung erklären.

Da Daten über Adsorption und Ladung für dasselbe Adsorbens nur spärlich sind, und andererseits die Werte für a_1 und a_2 unbekannt sind, müssen wir schließlich hinzufügen, daß es nicht möglich war, unsere Theorie experimentell zu prüfen.

Calcutta, Physical Laboratory Presidency College, Dezember 1929.

---

* H. Freundlich, Kapillarchemie, engl. Ausgabe, S. 258. Vgl auch H. R. Kruyt, Kolloid-ZS. **22**, 81, 1913 und F. Powis, ZS. f. phys. Chem. **89**, 91, 1915.

Ein neuer Röntgenspektrograph mit absoluter Nullpunktsbestimmung ohne Teilkreis und das Nullpunktsverfahren nach Cornu.

Von **H. Seemann** in Freiburg i. Br.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1929.)

Die bisher fast ausschließlich benutzte Nullpunktsbestimmung bei dem Spektrographen von Bragg (Drehkristallmethode) ist die von Cornu aus dem Jahre 1880. Es wird ein älterer Lochkameraspektrograph des Verfassers (Tubusspektrometer) beschrieben, der für die Benutzung dieses Verfahrens eingerichtet ist, und weiterhin ein neuer Lochkameraspektrograph, der nach einer neuen Nullpunktsmethode arbeitet. Letztere besteht darin, daß der Kristall auf einem Balken befestigt ist, der sich um eine vertikale Achse um 180° drehen läßt. Diese Drehung erfolgt in der Weise, daß er aus dem Apparat herausgenommen und in umgekehrter Richtung wieder eingesetzt wird. In beiden Stellungen hat er Anschlag mit zwei Kontaktklötzen des Spektrographen, die ihn auf entgegengesetzten Seiten an beiden Enden berühren. Vergleichende Diskussion der Fehlerquellen der Methoden und der mechanischen Konstruktionen.

A. Die Nullpunktsmethode nach Cornu bei dem Spektrographen von Bragg-de Broglie.

Das älteste und zugleich meist geübte Verfahren zur Nullpunktsbestimmung von Spektrogrammen ist das von Cornu aus dem Jahre 1880, das in Kaysers Handbuch der Spektroskopie Bd. I, S. 739, 1900 beschrieben ist*. Es ist ganz allgemein ein photographisches Winkelmeßverfahren, das nicht nur für die optische Gitterspektrogrammetrie, sondern auch zur Messung von Prismenwinkeln und zur Nullpunktsbestimmung von Röntgenspektrogrammen benutzt werden kann.

In seiner Anwendung auf letzteren Zweck besteht das Verfahren darin, daß man zwei spiegelbildliche Aufnahmen eines kurzen Spektralbereiches, die bei einer Aufnahme des ganzen Spektralgebietes vom Nullpunkt aus gerechnet im allgemeinen weit auseinanderliegen würden, übereinander auf eine einzige verhältnismäßig kleine photographische Platte projiziert, indem man sie nacheinander aufnimmt. Bei der einen Aufnahme ist der Tubus des Spektrographen in die Strahlenrichtung des einen Spektrums gebracht, bei der zweiten Aufnahme in die Richtung des zweiten spiegelbildlichen Spektrums möglichst derart, daß die zu messende Spektrallinie der einen Aufnahme dicht neben dieselbe Linie der anderen Aufnahme fällt, etwa 1 bis 2 mm entfernt. Beide Spektren

* J. Cornu, Ann. éc. norm. (2) **9**, 21—106, 1880.

bzw. Spektralbereiche haben dabei entgegengesetzte Richtung ihrer Wellenlängenskalen. Aus dem Winkel $4\varphi \pm \Delta\varphi$, um den der Tubus bzw. die Kamera des Spektrometers geschwenkt werden mußte, um von der einen Aufnahmestellung in die andere spiegelbildliche zu gelangen, und aus dem kleinen Bogenstück $\Delta\varphi$ zwischen dem Doppelbild der aufgenommenen Spektrallinie setzt sich der zu messende Reflexionswinkel der Spektrallinie zusammen*.

Es handelt sich also um ein kombiniertes Winkelmeßverfahren. Der weitaus größte Teil des zu messenden Winkels wird durch Drehung eines Teilkreises um eine ganze Anzahl seiner Teilstriche mit möglichster Genauigkeit ausgeführt. Diese Messung ist mit der vollen Ablesungsgenauigkeit des Teilkreises ausführbar und nur mit den Fehlern der Teilung, der Ungenauigkeit der Lagerung des Achsensystems und der Biegsamkeit bzw. Verrückung der Ablesemikroskope behaftet, einschließlich der Wärmeausdehnung. Es wird nur ein feststehendes Fadenkreuz benutzt. Zwischenwerte zwischen den Teilstrichen werden nicht gemessen.

Ein kleiner Teil $\Delta\varphi$ des zu messenden Gesamtwinkels wird indirekt (mit Hilfe der Kreisfunktionen) durch Längenmessung bestimmt. Selbst wenn diese Längenmessung, insbesondere die Abstandsbestimmung Spalt–Platte oder Spalt–Drehachse–Platte ungenau ausgeführt wird, macht sich der Fehler beim Addieren der beiden Teilwinkel nur wenig bemerkbar, da der photographierte Bogen zwischen den beiden spiegelbildlichen Linien immer nur einen kleinen Teil des Gesamtwinkels ausmacht, vielleicht $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$. Erst wenn die Fehler bei der Auswertung des kleinen Spektrogrammbogens im reziproken Verhältnis (10 bis 100) größer sind als die Meßfehler der direkten Hauptwinkelmessung, wird die Meßgenauigkeit des Gesamtwinkels von ihr beeinflußt.

Bei dem Spektrographen nach Bragg-de Broglie liegt diese Gefahr sehr nahe, da der Hauptfehler hier in der Ungenauigkeit der Zentrierung der reflektierenden Schicht der Kristalloberfläche in die Drehachse liegt. — Ist z. B. die Hauptwinkelmessung von $\varphi = 10^0$ auf $^1/_{10}$ Sekunden genau ausgeführt, so bedeutet das eine Genauigkeit von $^1/_{36000} \sim 3 \cdot 10^{-6}$. Der Bogenabstand der Spektrallinienbilder sei nur $^1/_{10}{}^0$, also 1% des Winkels φ, was viel zu nahe ist, um die Linien völlig frei von gegenseitiger Schwärzungsüberlagerung zu bekommen. Selbst wenn es gelänge, die Zentrierfehler der Kristalloberfläche und die Abstandsmessungen auf eine Genauigkeit von 10^{-3} zu bringen, würde dieser

* H. Seemann, Phys. ZS. **27**, 10–22, 1926.

Fehler sich zu 1‰, d. h. zu 10^{-5} auf den ganzen Winkel φ auswirken, also um eine Größenordnung höher als die Meßfehler des Teilkreises.

Eine erhebliche Fehlerquelle ist auch das Anvisieren von Kontaktspitzen als Hilfsmarkierungen für die Drehachse und Anschlag für den Kristall. Für letzteren Zweck dürfen sie nicht zu spitz sein, um den Kristall beim Kontakt nicht einzudrücken. Eine ebene Endfläche zu wählen, ist gleichfalls bedenklich, da eine solche genau parallel der Kristalloberfläche gestellt werden müßte. Aber auch eine solche, noch mehr eine abgerundete Endfläche läßt sich schwer anvisieren. Nimmt man hierzu ein Mikroskop mit hoher Apertur des Objektivs, so treten die bekannten Versetzungserscheinungen dadurch auf, daß die Objektivfrontlinse mit ihrer einen Hälfte ein Bild auffängt, das von der anderen Hälfte nicht gesehen werden kann. Bei der Vereinigung dieser verschiedenen Bilder in der Bildebene des Objektivs tritt eine Bildverschiebung der Spitze ein. Der Fehler läßt sich bis zu einem gewissen Grade beseitigen, wenn man eine gleichgeformte Spitze in spiegelbildlicher Stellung mit der Meßspitze zum Kontakt bringt und dann die Berührungstelle anvisiert.

Sehr stark macht sich dieser im Wesen der Linsenoptik begründete Fehler auch beim Anvisieren von scharfen Kanten bemerkbar, z. B. der Kante der photographischen Platte oder einer Anschlagfläche für die photographische Platte. Auch hier muß man durch Anpressen einer möglichst genau gleichen Fläche und Kante eine Trennungslinie schaffen, die man anvisieren kann, wobei die möglichst diffuse und symmetrische Beleuchtung der Kante eine große Rolle spielt. Unter Umständen kann das Zwischenklemmen von sehr dünnem schwarz gefärbten Papier, dessen Dicke man bei der Ablesung zu berücksichtigten hat, die Ablesung wesentlich erleichtern.

B. Das Cornusche Nullpunktsverfahren bei der Lochkameramethode.

Bei der Anwendung der Cornuschen Schwenkung des Spektrometertubus (Umlegungsmethode) auf die Lochkameramethode des Verfassers, die durch die Lage des an seiner Oberfläche reflektierenden Kristalls außerhalb der Kamera vor dem Spalt gekennzeichnet ist*, ergibt sich ein außerordentlicher technischer Vorteil in bezug auf die Stabilität des Spektrographen, der dadurch eine erheblich vergrößerte Meßgenauigkeit erlangt. Während beim Bragg-Spektrographen die photographische

* Phys. ZS. **18**, 242—249, 1917.

Platte an einem Arm sitzt, der möglichst leicht sein muß, um beim Schwenken um den Winkel 4φ keine Verbiegung des Achsensystems zu bewirken — Gegengewichte fordern ein vielfach stärkeres und längeres Achsensystem —, wird bei der Lochkameramethode nur der auf der Teilkreisachse sitzende Kristall um $180^0 - 2\varphi$ gedreht. Außerdem muß auch der Brennfleck der Röntgenröhre bei den beiden Teilaufnahmen in zwei verschiedenen Stellungen stehen, die gegen die Drehachse des Kristalls um annähernd 4φ abweichen, wie Fig. 1 zeigt. Die relative Bewegung der drei Elemente des Spektrographen ist also dieselbe wie beim Bragg-Spektrographen. Da die Röntgenröhre hier im Gegensatz zum Bragg-Spektrographen nahe am Kristall stehen kann, ist die erforderliche Verschiebung der Röhre so gering, daß man sie durch Biegen des Verbindungsschlauches von der Röhre bis zur Pumpe bewerkstelligen kann. Bei dieser Verschiebung kann auch zwischen der Röntgenröhre und dem Spektrographen, der samt Kristall in einem evakuierbaren Gehäuse sitzt, ein biegsamer Schlauch angebracht werden, wie Fig. 2 zeigt.

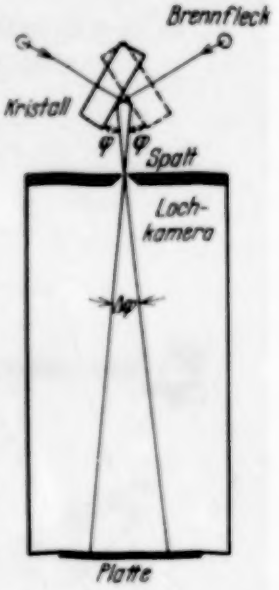


Fig. 1.

Über die Konstruktionseinzelheiten dieses seit 1919 vom Verfasser benutzten Spektrographen, der sich seit 3 Jahren im Handel befindet, brauchen aus diesem Grunde nur kurze Angaben gemacht zu werden. Sein Hauptvorzug besteht darin, daß sein Achsensystem ganz außerordentlich lang und fest ist, wie Fig. 3 zeigt, und an zwei Punkten P, die in der Figur durch ein weißes Dreieck in der Teilkreisachse gekennzeichnet sind und vor und hinter der Zeichenebene liegen, aufgehängt ist.

An diesem System sitzt der Kameraträgerarm, der gleichfalls außerordentlich breit und stark ausgeführt ist. Er schwebt nicht einseitig frei in der Luft, sondern wird an seinem Ende von einem Lagerbock B getragen, der seinerseits auf dem gestrichelt gezeichneten Stativ S sitzt. Die beiden anderen Lagerböcke P (weißes Dreieck) bilden mit dieser Stütze B zusammen ein Dreieck, innerhalb dessen der Schwerpunkt des ganzen Apparates liegt.

Durch diese Konstruktion wird jede Beanspruchung des Achsensystems auf Verbiegung auch für die höchsten Ansprüche vollständig unschädlich gemacht. Solange der Apparat ohne Vakuum benutzt wird, würden auch dann keine Verbiegungen auftreten können, wenn der Kamera-

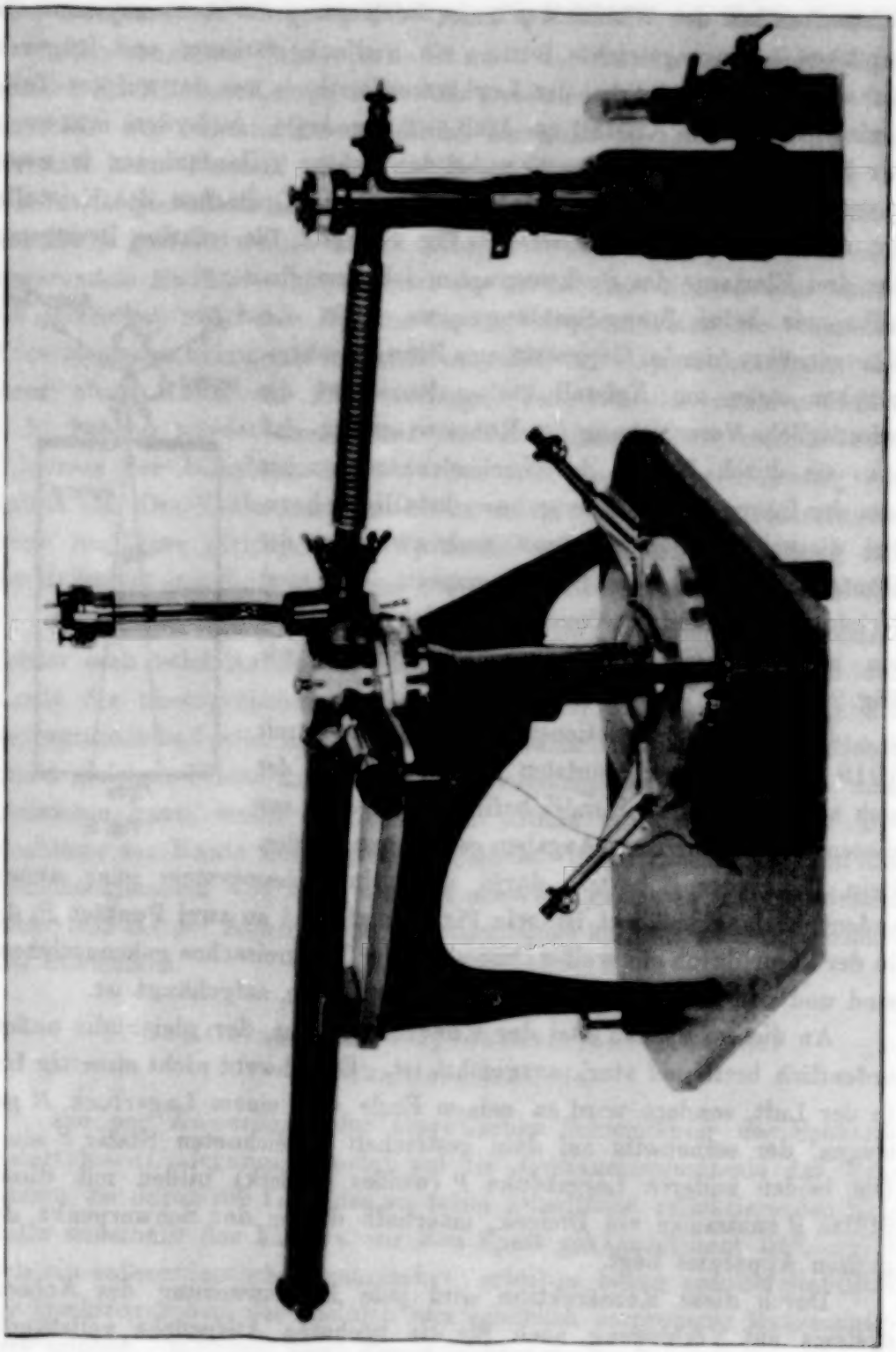


Fig. 2. Tubusspektrometer des Verfassers vom Jahre 1919, eingestellt für kleine Reflexionswinkel, mit neuzeitlicher Pumpenanlage.

arm sehr viel schwächer wäre. Er muß jedoch für Vakuumspektrographie so stark gehalten werden, um folgende sehr wichtige Aufgabe zu erfüllen. Die Lochkamera, die aus einem Stahlrohr besteht, ist durch Verschraubungen mit der Kristallkammer verbunden, die ihrerseits wieder die Röntgenröhre trägt. Letztere sitzt nicht, wie in der Fig. 3 dargestellt ist, genau gegenüber der Lochkamera, sondern bei den spiegelbildlichen Aufnahmen vor und hinter der Zeichenebene bis zu 90° um die

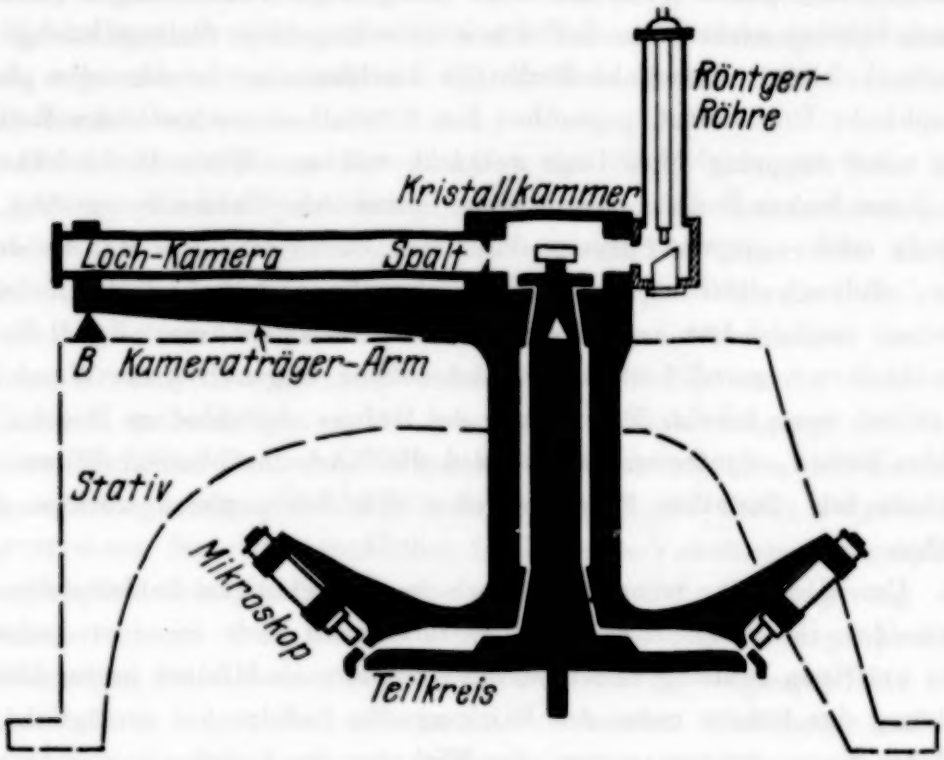


Fig. 3.

Teilkreisachse gegen die in der Figur dargestellte Lage versetzt. Die Verschraubungen der Röhre und der Lochkamera mit der Kristallkammer sind selbst bei größter Festigkeit und Gleichmäßigkeit nicht gleichzusetzen einem aus einem Stück gefertigten Hohlkörper. Die Verbindungsstellen behalten eine gewisse Elastizität.

Sobald der Luftdruck die drei Hohlkörper zusammenpreßt, erfahren die Verbindungsstellen geringfügige aber unvermeidliche Deformationen. Diese werden dadurch unschädlich gemacht, daß man es vermeidet, zwischen den beiden spiegelbildlichen Aufnahmen Luft in die Apparatur einzulassen, indem man zwei Röntgenröhren benutzt, die in den beiden spiegelbildlichen Aufnahmestellungen sitzen. Dann braucht zwischen den spiegelbildlichen Aufnahmen nichts weiter bewegt zu werden, als die Teilkreis-

achse mit dem Kristall um den Winkel $4\varphi + \Delta\varphi$ zu drehen. Durch diese einfache Rotationsbewegung der Teilkreisachse in ihren Fettlagern kann keinerlei Deformation der Vakuumräume entstehen, da der durch das Fett übertragene geringe Torsionsdruck auf der Achse dicht am Teilkreis ausgeübt wird und der Gegendruck an der tellerförmigen, sehr kräftigen Mikroskopträgerscheibe angreift.

Immerhin besteht die Möglichkeit, daß die Dichtungsstellen der Vakuumräume, auch wenn keinerlei nachgiebige Zwischenlagen (Gummi, Zinn) benutzt werden, dem Luftdruck um sehr geringe Beträge nachgeben. Dadurch könnte das linke Ende der Lochkamera, in dem die photographische Platte sitzt, gegenüber dem Kristall um nachweisbare Beträge aus seiner ursprünglichen Lage gebracht werden. Wäre die Lochkamera an ihrem linken Ende nur auf einer Spitze oder Schneide gestützt, so würde erfahrungsgemäß immer dann eine Verbiegung des Rohres durch den Luftdruck eintreten, wenn die Verschraubungsstellen mit der Kristallkammer ungleich fest angezogen sind, aber auch dann, wenn das Rohr der Lochkamera vor und hinter der Zeichenebene ungleich dicke Wand hat, ja selbst, wenn bei der Herstellung des Rohres verschiedene Drucke auf beiden Seiten aufgetreten sind, so daß die Härte auf beiden Seiten verschieden ist. Dieselben Folgen ergeben sich bei ungleich starkem Ausglühen.

Um alle diese, wenn auch noch so geringfügigen Fehlerquellen zu vermeiden, ist die Lochkamera an ihrem linken Ende in einer genauen, sehr kräftigen Führung befestigt, die einerseits ein Gleiten in der Längsrichtung des Rohres unter der Wirkung des Luftdruckes ermöglicht, so daß der Kameraträgerarm von der Wirkung des Luftdruckes ganz entlastet ist, andererseits eine Verdrehung des linken Rohrendes um die Teilkreisachse bzw. gegenüber der Kristalldrehachse weit unter die Grenze der übrigen Meßfehler herabsetzt.

Die Verbiegung der Befestigungen der Röntgenröhre an der Kristallkammer ist, wie oben gezeigt wurde, ohne Einfluß auf den reflektierten Strahl, dessen Richtung innerhalb der Kamera lediglich durch die Neigung der Kristalloberfläche gegen die Lochkameralängsachse bedingt ist.

Ein seitliches Gleiten der Dichtungsstellen zwischen Lochkamera und Kristallkammer unter der Wirkung des Luftdruckes kommt nicht in Frage. Dagegen liegt eine Verrückung des Spaltes bzw. der linken Wand der Kristallkammer nahe, wenn nur eine Röntgenröhre für die beiden Aufnahmen nach Cornu benutzt wird. Durch das Verschieben der Röhre von ihrer einen Sitzfläche in ihre spiegelbildliche Sitzfläche an der

Kristallkammer können bei unzweckmäßiger Konstruktion oder Handhabung Verspannungen der Kristallkammer samt rechtem Ende der Lochkamera entstehen, die sich auf dem Spektrogramm bemerkbar machen, auch wenn die Wände der Kristallkammer außerordentlich stark und aus hartem Material hergestellt sind. Die Benutzung von zwei Röntgenröhren, die gleichzeitig evakuiert und abwechselnd benutzt werden, ist unter allen Umständen für die Ausführung von Präzisionsmessungen vorzuziehen. Eine weitere Lösung mit einer einzelnen Röhre, die oben auf der Kristallkammer sitzt und eine in die Kammer hineinragende exzentrisch angeordnete und drehbare Glühkathode besitzt, soll an anderer Stelle beschrieben werden.

Bei der beschriebenen Konstruktion sind die Erfahrungen beim Bau von großen optischen Spektrometern und geodätischen Instrumenten, ganz besonders aber von Kreisteilmaschinen verwertet worden. Der Hauptgrundsatz aller derartigen Instrumente ist der, die Teilkreisachse, wenn irgend möglich, größer zu machen als den Teilkreisdurchmesser und die Ablesemikroskope nach den Grundsätzen der Statik an der Nabe des Teilkreises zu befestigen unter besonderer Berücksichtigung der thermischen Einflüsse durch den Körper des Beobachters. Neu ist die Aufhängung des ganzen, gleichfalls nach den Regeln der Statik aufgebauten Trägersystems für den eigentlichen Lochkamera-Vakuumspektrographen. Sie gestattet unter anderem eine außerordentliche Verlängerung der Lochkamera samt dem Kameraträger, ohne daß dadurch irgendwelche Verbiegungen des Achsensystems eintreten können. Gegengewichte zum Ausbalancieren langer und schwerer Arme werden überflüssig, und die Möglichkeit der Schwingungen solcher einseitig frei schwebenden Teile besteht nicht, solange das Stativ auf unerschütterter Unterlage steht. Die von Hand kaum fühlbaren Erschütterungen des siedenden Quecksilbers in der Diffusionspumpe übertragen sich durch den biegsamen Metallschlauch nicht auf die Röntgenröhren und damit auch nicht auf den Spektrographen. Dagegen ist bei Benutzung einer Molekularpumpe die Gefahr der Schwingungsübertragung wesentlich größer. Letztere müssen sehr sorgfältig gefedert aufgestellt werden. Der in Fig. 2 dargestellte verhältnismäßig starre biegsame Schlauch muß durch einen sehr viel längeren ersetzt werden und die Nachteile langer Schläuche (enorme Gasreibung und stark erschwerte Reinigungsmöglichkeit) in Kauf genommen werden.

Die Erschütterungen der Vorvakuumpumpe fallen fort, da der Vorvakuumkessel, der als Stativsäule der Pumpe ausgebildet ist, groß genug

ist, um tagelanges Arbeiten der Diffusionspumpen mit 3 oder 4 Stufen ohne Nachpumpen zu ermöglichen, auch dann, wenn die Diffusionspumpe mehrmals außer Betrieb gesetzt wird. Die Vorpumpe braucht daher während der Präzisionsmessungen nicht in Betrieb genommen zu werden.

Ein ganz besonderer Vorzug der oben angeordneten Kristallkammer ist auch der, daß man den Kristall, ohne ihn aus seiner Gebrauchsstellung im Spektrographen herauszunehmen oder herauszudrehen, mit einem für diese Zwecke abnehmbar angebauten Kristallrefraktometer justieren kann, das in Fig. 2 erkennbar ist.

Die beschriebenen Vorzüge des Teilkreis-Lochkamera-Spektrographen treten am besten hervor, wenn man ihm Entwürfe gegenüberstellt, die in

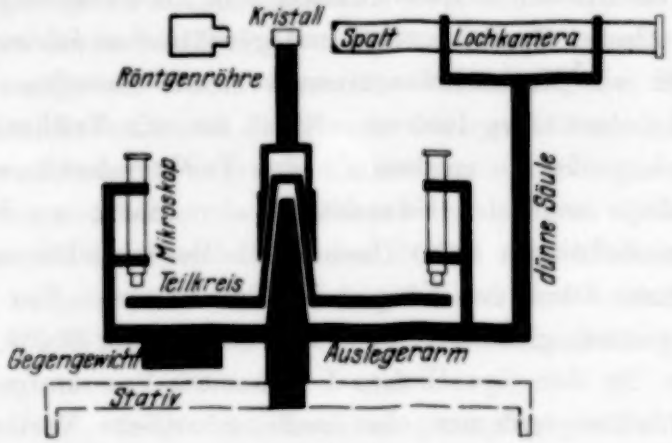


Fig. 4.

fiktiver Übertreibung die entgegengesetzten oder möglichst stark abweichende Konstruktionsprinzipien verfolgen. Fig. 4 zeigt schematisch einen derartigen Aufbau, bei dem Kristall und Lochkamera gleichfalls oben angeordnet sind. Durch Vertauschung von Kern und Mantelkonus (Achse und Nabe) wird man gezwungen, die starre Verbindung zwischen Lochkamera und Achsensystem auf einem großen Umwege herzustellen. Man muß unterhalb des Teilkreises an die Achse heran. Stellt man sich diese Arme und Trägersäulen noch verhältnismäßig leicht, also dünn und elastisch vor, wie es tatsächlich der Fall sein muß, um mit dem Gewicht in erträglichen Grenzen zu bleiben, so kommt man zu einem höchst unvorteilhaft elastischen und thermoempfindlichen Gebilde, an dem auch noch die Mikroskope irgendwie angebracht sein müssen.

Wollte man bei dieser Anordnung auch die Röntgenröhre noch am Spektrographen anbauen, so würde man zu einer geradezu utopischen Konstruktion geführt werden. Für Vakuumspektrographen kommt sie deshalb nicht in Frage.

In Fig. 5 ist die Umkehrung der in Fig. 3 und 2 verfolgten Grundsätze dadurch zum Ausdruck gebracht, daß die Kamera und Röntgenröhre nach unten und die Mikroskope samt Teilkreis nach oben verlegt wurden. Beim Ablesen muß der Beobachter eine unbequeme Haltung einnehmen und sorgfältig vermeiden, mit Brust und Armen gegen die Lochkamera, die Röntgenröhre und die Hochspannungsleitung zu stoßen und durch die Körperwärme thermische Verbiegung der langen Auslegerarme und der Lochkamera selbst hervorzurufen.

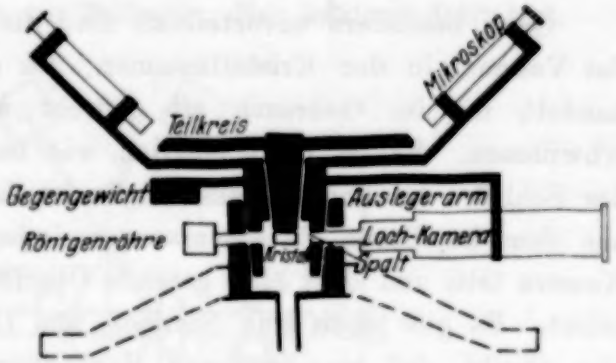


Fig. 5.

Die Lochkamera hängt an einem langen dünnen Ausleger mit Gegengewicht. Letztere beiden sitzen an einem sehr kurzen dicken Zwischenkonus, an dem außerdem noch die Mikroskope, an dünnen Armen sitzend, gedacht sein mögen. Oben in diesem Zwischenkonus ist der Teilkreis mit dem Kernkonus als Achse gelagert. An letzterem hängt der Kristall fast unzugänglich nach unten. Das Teilkreislager ist kürzer als der Halbmesser des Teilkreises.

Der eigentliche Spektrograph ruht in dem Mantelkonus, an dem links die Röntgenröhre fest angebaut ist. Der Mantelkonus hat rechts einen horizontalen, fast 100° langen Schlitz, in dem die am Zwischenkonus sitzende Lochkamera frei bewegt werden kann. Durch Schwenken des Zwischenkonus als Träger des eigentlichen Spektrographen wird die Lage der Röntgenröhre relativ zum Spektrographen geändert, ohne daß das Vakuum in der Kristallkammer aufgehoben zu werden braucht. Der Luftdruck wirkt wegen des Schlitzes einseitig auf den Zwischenkonus. Um dem zu begegnen, muß der Schlitz möglichst schmal gehalten werden. Dadurch wird die Lochkamera gerade dort, wo ihr Spalt sitzt, sehr dünn und schwach. Das Haupterfordernis für die Meßgenauigkeit des Spektrographen, die Starrheit der Lage der Lochkamera gegen den Teilkreis, ist auf diese Weise gleichfalls nicht erfüllbar. Die Kamera samt ihren dünnen Auslegerarmen bildet geradezu ein Pendelsystem, an dessen Ende die photographische Platte liegt.

Wollte man die viel zu kurzen Achslager verlängern, so würde wegen der Gewichtsvermehrung auch der äußere Fettkonusschliff sehr

stark verlängert werden müssen, und zwar nach unten. Würde man ihn nach oben verlängern, so müßte der vertikale Teil des Auslegerarmes im gleichen Maße länger und dadurch noch elastischer werden. Durch Verlängerung der Teilkreisachse würde demnach eine fast doppelte Erhöhung des ganzen Spektrographen bewirkt werden, die sich beim Ablesen für den Beobachter noch störender bemerkbar machen müßte als bei den skizzierten Proportionen.

Ganz besonders unvorteilhaft sind die sehr großen Fettschliffe für das Vakuum in der Kristallkammer. Da es sich um Achslagerschliffe handelt, die im Gebrauch oft gedreht werden, müssen sie in Fett schwimmen. Es ist nicht möglich, wie bei festen Schliffen, einen Teil des Schliffes trocken zu lassen. Es ist daher unvermeidlich, daß Fett aus dem kapillaren Zwischenraum zwischen Kern und Mantel in die Kamera tritt und dort eine gasende Oberfläche von Quadratzentimetern bildet. Es gibt noch kein Schmier- und Dichtungsmittel, das so wenig Gas abgibt, daß eine moderne Hochvakuumpumpe diese Dampfmenge schnell genug absaugte, um Hochvakuum herzustellen. Quecksilberdichtungen als gasdichten Abschluß für die Fettschliffe nach dem Innern der Kristallkammer könnten vielleicht Erfolg haben, sind aber sehr unbequem zu handhaben und erfordern Eisen oder Glas als Konusmaterial. Wenn sie genau ausgedreht sind, fressen sie sich alsbald fest, da das Quecksilber nicht sauber bleibt. Wenn sie für bequemen Gang gearbeitet sind, lassen sie Quecksilber durch.

Die Möglichkeit, außer der Lochkammer und der Röntgenröhre noch ein Refraktometer an den Zwischenkonus oder den Mantelkonus anzubauen und ein Glasfenster zum Durchblick einzusetzen, besteht nicht. Der Kristall muß samt seinem Halter herausgenommen werden, um ihn zu justieren.

C. Ein neues Nullpunktsverfahren ohne Teilkreis bei der Lochkameramethode.

Während die obigen Anwendungen des Cornuschen goniographischen Verfahrens (Umlegungsmethode um 4φ) eine Kombination von reiner Teilkreisablesung mit einer Winkelbestimmung aus den Kreisfunktionen, also einer Längenmessung, darstellen, läßt sich die von Vogel* für die Schneidenmethode des Verfassers angegebene 180°-Schwenkung des Kristalls um die mitgedrehte Schneide auch auf die Lochkameramethode

* W. Vogel, ZS. f. Phys. **4**, 257—261, 1921.

anwenden unter Benutzung einer neuartigen vom Verfasser angegebenen Kontaktumlegungsmethode des Kristallträgers, die eine sehr genaue 180°-Drehung ermöglicht ohne Benutzung eines Teilkreis- und Achsensystems. Die Vogelsche Ausführung der 180°-Schwenkung um die Schneide als Achse benutzte eine Welle, in deren Achse die Schneide genau zentriert war. Diese Welle und das Fadenkreuzfernrohr müssen denselben Anforderungen an Festigkeit und Präzision genügen wie ein entsprechendes Achsensystem mit Teilkreis. Nur letzterer fällt fort.

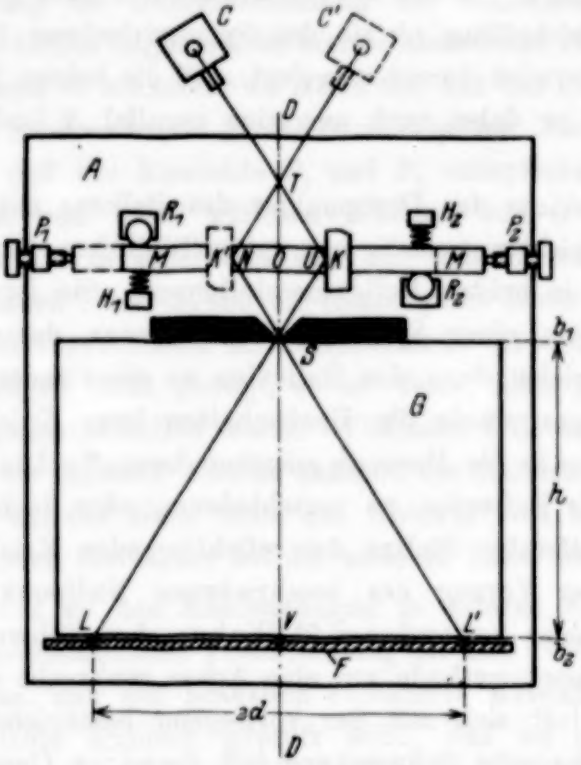


Fig. 6.

Bei dem neuen Verfahren fehlen Teilkreis- und Achsensystem. Sie werden ersetzt durch einen balkenartigen Kristallträger, der durch Richtungsumkehrung um 180° gedreht und durch zwei Kontaktklötze sehr genau in den beiden Lagen fixiert wird.

Das Prinzip der Methode ist das folgende: Auf einer Grundplatte A, Fig. 6, aus möglichst thermo-invariablem Material (Glas, Porzellan) ist der Spalt S und die photographische Platte F fest aufgestellt. Zwischen der bei C oder C' befindlichen Röntgenröhre und dem Spalt S sitzt der Kristall K auf einem Balken MM befestigt, der auf der Platte A beweglich ruht und in seiner Lage durch fest auf A sitzende Kontaktklötze (Glaskugeln) R_1 und R_2 und P_1 und P_2 fixiert wird. Der Balken MM wird

mittels gleich starker Federn H_1, H_2 gegen die Anschlagklötze R_1 und R_2 gedrückt. Er besteht aus einem kräftigen Glasplattenstreifen, der an beiden Enden gegenüber R_1 und R_2 je eine ebene Anschlagfläche besitzt, die einander leidlich parallel sind. Ein Streifen einer dicken Spiegelglasplatte kann als hinreichend genau betrachtet werden, wenn die Dickenunterschiede an beiden Enden nicht mehr als 1 mm betragen.

Dieser Balken ermöglicht eine Drehung von K um genau 180° um eine vertikal A liegende Achse aus der Reflexionsstellung K in die spiegelbildliche Stellung K', in der die reflektierende Fläche genau parallel sich selbst sitzt, gleichgültig, ob sie der Symmetrieebene DD parallel war oder nicht. Er wird derart umgelegt, daß die beiden Enden vertauscht sind, ohne daß er dabei auch um seine parallel A laufende Längsachse gedreht wird.

Die Koinzidenz des Drehpunktes des Balkens mit der Symmetrieebene DD ist nicht notwendig zur spiegelbildlichen Parallelstellung der Kristallflächen in beiden Reflexionsstellungen. Sie ist aber vorteilhaft, um die Reflexion einer Spektrallinie an genau derselben Stelle des Kristalls zu erzielen, denn eine Reflexion an einer anderen Stelle in jeder der beiden Lagen würde die Unebenheiten bzw. Knicke der Kristallfläche als Fehler in die Messung eingehen lassen*. Die Möglichkeit der Vermeidung der Reflexion an verschiedenen oder doch nicht sehr weit voneinander entfernten Stellen der reflektierenden Kristalloberfläche ist ein wesentlicher Vorzug des beschriebenen Nullpunktsverfahrens vor der vom Verfasser angegebenen** Weberschen Schwenkung um 180° bei der Lochkameramethode um eine Achse senkrecht zur Kristalloberfläche. Doch läßt sich mit der vorliegend beschriebenen Vorrichtung auch diese Webersche Schwenkung mit derselben Genauigkeit wie die oben beschriebene Methode ausführen, wenn man den Kristall ins Innere des Balkens in einer Aussparung anbringt, die zwischen N und U Strahlen hindurchfallen läßt. Bei der obigen Methode zur Ausübung der Vogelschen Schwenkung kann der Kristall oben auf dem Balken MM sitzen, so daß eine Aussparung entbehrlich ist. Doch ist sie zur sicheren Lagerung des Kristalls auch hier von Vorteil.

Die Bedingung der Übereinstimmung des Reflexionspunktes in beiden um 180° verschiedenen Lagen ist bei der Weberschen Schwenkung die, daß der Reflexionspunkt U bzw. die senkrecht zu A liegende Reflexionslinie der Kristalloberfläche in der von P_1 und P_2 verlaufenden senkrechten

* H. Seemann, Ann. d. Phys. **51**, 391—411, 1916.
** H. Seemann, Phys. ZS. **27**, 10—22, 1926.

Symmetrieebene des Balkens MM liegt. Zur Erreichung dieser Koinzidenz muß der Abstand dieser Symmetrieebene vom Spalt S für jede Wellenlänge ein ganz bestimmter sein. Um ihn einzustellen, müßten R_1 und R_2 verschiebbar eingerichtet werden, was beträchtliche Nachteile brächte. Wollte man auch die Webersche Schwenkung an dem beschriebenen Spektrographen benutzen, so wäre es demnach vorzuziehen, statt des Anschlagsprinzips gegen Kontaktklötze eine gewöhnliche in Spitzen gelagerte Welle zwischen P_1 und P_2 zu benutzen.

Die Bedingung der Übereinstimmung der Reflexionslinien auf dem Kristall in seinen beiden Lagen bei der hier beschriebenen 180°-Schwenkung um die Achse durch O senkrecht zu A ist die, daß der Rhombus $SNTU$ gleichseitig sein muß und daß $\measuredangle NSU = 2\varphi$ ist. Sie wird praktisch dadurch erfüllt, daß die Kontakte P_1 und P_2 entsprechend auseinander verstellt werden und dabei gleichen Abstand von O besitzen. Der Balken MM berührt in jeder Stellung nur den Kontakt P, der dem Kristall am nächsten sitzt. Wenn die Genauigkeit dieser Einstellung auf die gleiche Reflexionsstelle der Kristalloberfläche in den beiden spiegelbildlichen Stellungen nicht genügt, so ist damit nicht gesagt, daß auch die Messung ungenau ausfallen müsse. Vielmehr tritt ein Meßfehler nur dann ein, wenn der Kristall Knicke hat und die Reflexionsstelle bei der einen Aufnahme auf der einen Seite des Knickes sich befindet und bei der spiegelbildlichen Aufnahme auf der anderen Seite des Knickes*.

Im Gegensatz zu den Anschauungen in älteren Arbeiten** ist es heute eine selbstverständliche Voraussetzung für alle Präzisionsmessungen von Wellenlängen, daß nur praktisch knickfreie Kristallflächen benutzt werden, deren Güte dadurch geprüft wird, daß am besten nach der Schneidenmethode von jedem Quadratmillimeter der Oberfläche eine Probeaufnahme ein und derselben Spektrallinie gemacht wird. Bei der Lochkameramethode mit ruhendem Kristall kommen Kristalle auch mit den geringsten Fehlern grundsätzlich nicht in Frage für die feinsten Messungen, da sich jeder Fehler als Verzerrung einer Linie oder als Flecken oder Streifen im kontinuierlichen Spektrum äußert, wie Verfasser in früheren Arbeiten* ausführlich gezeigt hat.

Es wird vielfach irrtümlich angenommen, daß die Fokussierung Helligkeitszunahme mit sich bringt wie bei einer Linse. Es handelt sich aber nicht um eine gleichzeitige Fokussierung eines einzelnen Strahlen-

* H. Seemann, Ann. d. Phys. **51**, 391—413, 1916 und **53**, 401—411, 1917.
** Vgl. E. Wagner, Phys. ZS. **16**, 30, 1915.

bündels, sondern um eine sukzessive Konzentration eines einzelnen beweglichen Strahls auf eine Stelle der Platte.

Die Fokussierungsschwenkung der Braggschen Methode bewirkt einen mehr oder weniger guten Ausgleich der Verzerrungen des Spektrums infolge von Kristallfehlern dadurch, daß die Reflexionspunkte sämtlicher Wellenlängen des Spektrums über die reflektierende Kristallfläche sich fortbewegen. Die durch die Kristallfehler verursachten Abweichungen des reflektierten Strahles aus seiner gesetzmäßigen Richtung erfolgen bei kleinen Fehlern des Kristalls ungefähr um einen Mittelwert, der mit der korrekten Richtung übereinstimmt. Bei größeren oder einseitigen Fehlern trifft das jedoch durchaus nicht mehr zu, besonders bei einseitiger Krümmung des Kristalls*.

Auch bei der Lochkameramethode kann dieses Hilfsmittel der Abschwächung der Kristallfehler durch Verteilung ihrer Wirkung auf ein größeres Gebiet des Spektrums benutzt werden, indem man den Kristall in beliebiger Richtung parallel mit sich selbst verschiebt, wie Verfasser bereits 1919** ausführlich beschrieben hat. Die einfachste Verschiebung ist naturgemäß senkrecht zur reflektierenden Oberfläche. Sie läßt sich durch eine Schlittenführung der Kristallfassung bewirken. Diese Führung muß von höchster Genauigkeit sein, um die Parallelverschiebung zu gewährleisten. Nur lange Führungen genügen derartigen Genauigkeitsansprüchen, lassen sich aber aus räumlichen Gründen nur in seltenen Fällen anbringen.

Bei dem oben beschriebenen Balkenspektrographen ist diese lange Führung in Gestalt des Balkens von selbst gegeben. Der Balken braucht nur mittels der Schrauben P_1 und P_2 erschütterungsfrei langsam ein oder mehrere Male während der Aufnahme in seiner Längsrichtung hin und her verschoben zu werden, dann wandert der Reflexionspunkt U bzw. N über die ganze Kristallfläche mit genau derselben Wirkung wie bei der Braggschen Drehkristallmethode. Es ist jedoch notwendig, daß der Brennfleck der Röntgenröhre mindestens so breit ist, als die Parallelversetzung des einfallenden Strahles CK bzw. $C'K'$ beträgt.

Es lassen sich auch spiegelbildliche Spektren nach dem beschriebenen Verfahren herstellen, wenn das Balkensystem zwischen Spalt und Platte aufgestellt ist. In diesem Falle müßte aber der gleiche Abstand OU und ON auf das genaueste eingehalten werden, anderenfalls würden die beiden spiegelbildlichen Spektren keinen gemeinsamen Nullpunkt haben.

* H. Seemann, Ann. d. Phys. **51**, 391—413, 1916.
** H. Seemann, ZS. f. Phys. **20**, 51—58, 1919.

Die Abweichung des gemeinsamen Nullpunktes der beiden spiegelbildlichen Spektren von der Symmetrielinie DD läßt sich dadurch leicht feststellen, daß der auf der Glasplatte G markierte Lotfußpunkt V mit einer Reißnadel auf die angepreßte photographische Platte markiert wird. Mit Hilfe des später gefundenen Abstandes der Mitte LL' von V läßt sich die Korrekturrechnung leicht durchführen, die notwendig wird, wenn die reflektierende Oberfläche des Kristalls nicht genau senkrecht zu LL' sitzt. Letztere Bedingung ist daher für die Genauigkeit der Messungen nicht unbedingt erforderlich. Man wird jedoch guttun, den Kristall zunächst mit Hilfe von Anschlagswinkeln in möglichst genaue Parallelstellung zu DD zu bringen und die weitere Feinregulierung dieser Einstellung nach Maßgabe von Probeaufnahmen vorzunehmen. Solange die Abweichung von V aus der Mitte von LL' klein ist und bei kleinen Winkeln φ, ist auch bei feinen Messungen diese Korrektur überhaupt entbehrlich.

Die Abblendung der Strahlen, die von der Röntgenröhre direkt in den Spalt gelangen könnten, kann durch Blenden erfolgen, die entweder an der Röntgenröhre selbst oder unmittelbar vor dem Kristall K oder hinter dem Spalt S zwischen S und F aufgestellt werden. Diese Abblendung ist für die Kennzeichnung der Methode unwesentlich.

Die Genauigkeit der 180°-Drehung läßt sich durch die Abgleichung des Druckes des Balkens MM gegen R_1 und R_2 z. B. bis zur Gleichheit der Interferenzringe zwischen R und MM weit höher treiben als irgendein anderer Ungenauigkeitsfaktor des ganzen Messungs- und Auswertungsverfahrens. Die Fehler durch Temperaturausdehnung der Apparatur und ganz besonders der bei allen spektroskopischen Messungen heiklen Kristallbefestigung (Kitt), aber auch die Längenauswertung Spalt-Platte und der Linienabstand LL' sind um Größenordnungen höher einzuschätzen als die Ungenauigkeit der 180°-Drehung.

Teilkreismessungen sind infolge ihrer temperaturempfindlichen Messingkreisscheiben und Metall-Achsensysteme mit ihren fettgepolsterten Gleitlagern weit ungenauer, mindestens aber weit empfindlicher. Bei dem beschriebenen Spektrographen besteht nicht nur die Möglichkeit, Metallteile für das Gerüst des Spektrographen zu vermeiden, sondern die Ausführung aus Glas ist die beste und billigste. Damit werden die Temperaturausdehnungen, wie sie bei großen Metallteilkreisen schon durch die Wärmebestrahlung vom Körper des Beobachters auftreten, so gut wie beseitigt.

Angenommen, es gelänge, die Kristallbefestigung genügend unverrückbar zu machen, so bliebe außer der optisch leicht ausführbaren Be-

stimmung des Lotfußpunktes V Spalt-Platte die lineare Ausmessung der Abstände $SV = h$ und $LL' = 2d$. Die Genauigkeit dieser tg-Messung ist im allgemeinen am größten, wenn $h \sim 2d$, denn dann fallen die Fehler der Teilmaschine, insbesondere die langperiodischen, zum größten Teil heraus, da es sich nur darum handelt, die kleine Differenz $\Delta = h - 2d$ in genauen Bruchteilen von h auszuwerten. Der größte Teil des zu messenden Winkels

$$2 \operatorname{tg} \varphi = \frac{2d}{h}$$

ist durch einfaches Abtragen der kürzeren Strecke an der längeren sehr genau bestimmbar, da zum Abtragen überhaupt keine Teilung erforderlich ist. Wenn $2d = h$, so ist $\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{2}$ und $\varphi = 26{,}7°$. Wenn $2d$ kleiner als h, was in den meisten Fällen zutreffen dürfte, wenn es sich um Strahlen handelt, die in freier Luft untersucht werden können, so wird $\operatorname{tg} \varphi$ nicht bestimmt durch Vergleich der Längen d und h, sondern durch

$$2 \operatorname{tg} \varphi = 1 - \frac{\Delta}{h}.$$

Das Verfahren wird also um so genauer, je kleiner Δ im Vergleich zu h ist.

Die Abtragung von $2d$ auf h findet nicht in der Weise statt, daß man die photographische Platte mit ihren beiden spiegelbildlichen Spektrallinien so auf die Glasplatte G legt, daß die eine Spektrallinie sich mit der Kante von G bei V deckt, sondern die photographische Platte wird derart auf G gelegt, daß beide Spektrallinien von V bzw. S annähernd gleich weit entfernt sind. Es wird also d in zwei Teile zerlegt und so die Schwierigkeit der Koinzidenz der Spektrallinien mit einer Kante von G vermieden.

Das beschriebene Abtragungsverfahren bietet nur Vorteile, wenn Δ relativ klein ist. Andernfalls wird h und $2d$ getrennt mit der gleichen Teilmaschine ausgemessen.

Die Mittellinie des Spektrums auf der photographischen Platte, d. h. die kürzeste Verbindungslinie zwischen den beiden Spektrallinien, wird dadurch gewonnen, daß die Oberkante von G zwischen L und L' auf der angepreßten photographischen Platte durch Anreißen mit einer Reißnadel markiert wird. Auf der Platte G ist die Verbindungslinie SV gleichfalls markiert. Es brauchen daher nur die beiden Verbindungslinien zur Deckung gebracht zu werden.

Die Ausmessung der Strecke SV auf der Platte G erfolgt ein für allemal. Dadurch, daß die scharf geschliffenen Schneidenkanten einerseits

und die Kanten der photographischen Platte andererseits gegen die Ränder von G gepreßt werden, ist der Abstand Spalt-Platte identisch mit der Länge SV von G.

Ganz besonders aber wird die Genauigkeit der Messungen um so größer, je größer man h macht und je größer d bzw. φ ist, da große Strecken sich fast proportional der Länge genauer miteinander vergleichen lassen als kleinere. Demgegenüber werden Teilkreismessungen durch Vergrößerung des Teilkreisdurchmessers (über 40 cm) ganz unwesentlich genauer.

Dieser Vorteil der Erhöhung der Genauigkeit durch Vergrößerung des Abstandes h tritt am meisten bei kleinem φ zutage. Eine reine Teilkreismessung wird um so ungenauer, je kleiner φ ist, die tg-Messung kann auch bei kleinem φ durch Vergrößerung der Absolutlängen von h und somit von d weitgehend verbessert werden.

Da diese Vergrößerung von h konstruktiv sehr einfach ist und merkliche Ungenauigkeiten durch Verbiegen und Verdrillen des ganzen Apparates überhaupt nicht in Frage kommen, im Gegensatz zu den Teilkreisspektrometern, ganz besonders aber zum Braggschen Spektrographen, so bildet sie einen großen Vorteil der Methode.

Wegen der Unbedenklichkeit selbst außerordentlicher Verlängerungen des Spektrographen besteht die Möglichkeit, auch Kristalle von geringer Dispersion (große Gitterkonstante) zu Präzisionsmessungen auch von kurzen Wellenlängen heranzuziehen.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß man die Grundplatte A auf drei Punkten aufstellt, zwei etwa unter R_1 und R_3 und den dritten unterhalb V. Über die Grundplatte A wird eine gegen Licht- und Wärmestrahlen schützende Haube gestülpt, die auf dem Experimentiertisch ruht und den Spektrographen an keiner Stelle berührt. Die Röntgenstrahlen treten durch entsprechende Schlitze in der Nähe von D ein. Die Röntgenröhre sitzt starr befestigt an einem gesonderten Fußbodenstativ, das den Experimentiertisch nicht berührt, damit Erschütterungen der Pumpe nicht auf den Spektrographen übertragen werden können.

Eine genaue Einstellung der Röntgenröhre in ihren beiden Reflexionsstellungen ist wegen der Größe des Brennflecks nicht erforderlich. Der Strahlengang des reflektierten Strahles im Spektrographen ist grundsätzlich unabhängig von dem Ort der Röntgenröhre. Falsche Aufstellung der Röntgenröhre äußert sich nur durch mangelnde Intensität oder Nichterscheinen der zu messenden Linien. Zur Erleichterung der Einstellung der Röntgenröhre in die richtige Lage dient ein bei T einsetzbarer Zeiger

der um T in der Ebene A gedreht werden kann und auf einer groben Kreisteilung um T spielt. Die Spitze des Zeigers reicht bis zum Fenster der Röntgenröhre. Der einzustellende Einfallswinkel wird von der Symmetrielinie DD aus als Nullinie gemessen. Für fluoroskopische Ablesung dieser Einstellung besitzt dieser Zeiger an der Spitze bei T einen Schirm mit Diaphragma. Zwischen Diaphragma T und Kristall wird ein kleiner Leuchtschirm aufgestellt, der aufleuchtet, sobald der Brennfleck der Röntgenröhre genau in die Richtung des Zeigers gebracht wird. Während der Aufnahme wird der Zeiger abgenommen.

Die schriftliche Ausarbeitung der seit mehreren Jahren experimentell abgeschlossenen Arbeit wurde durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht.

Freiburg i. Br., Dezember 1929.

Röntgenographische Intensitätsmessungen an gestörten Gittern.

Von **J. Hengstenberg** und **H. Mark** in Ludwigshafen a. Rh.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1930.)

Die Brauchbarkeit der röntgenographischen Intensitätsmessung für das Studium von kleinen Strukturänderungen durch mechanische, chemische, thermische und elektrische Einflüsse wird besprochen. Mit Hilfe des Ionisationsspektrometers werden die Intensitäten der Würfelfläche von K Cl während des Deformationsvorganges in Abhängigkeit von der plastischen Deformation gemessen. Das bei (200) und (400) beobachtete Ansteigen der Intensität wird durch die infolge der Deformation größer werdenden Verwerfungen der Gitterblöcke des Kristalls erklärt. Die Intensitätsabnahme der höheren Ordnungen (600), (800) und (1000) ist auf Gitterstörungen zurückzuführen und kann wie diese durch Tempern wieder rückgängig gemacht werden. Aus Linienbreitenmessungen und optischen Untersuchungen ergibt sich, daß die Störungen auf den Gleitflächen lokalisiert sind. Unter plausiblen Annahmen über die Richtung und das Verteilungsgesetz der Störungen errechnet sich aus den experimentellen Daten bei 3,8 % Kompression die Anzahl der verschobenen Atome zu 2,25 % mit einer Maximalverschiebung des einzelnen Atoms von $^1/_8$ des Atomabstandes in der Gleitrichtung.

Die quantitative Messung der von Kristallen gestreuten Röntgenintensitäten ist in den letzten Jahren zu einem wichtigen Hilfsmittel der Strukturforschung geworden. W. L. Bragg und seine Mitarbeiter* haben mit ihrer Hilfe die Ladungsverteilung im streuenden Atom festgestellt und unter Zugrundelegung dieser Ergebnisse eine Reihe von komplizierten Kristallstrukturen exakt bestimmt. In der folgenden Arbeit ist versucht, die Intensitäten zum Nachweis der geringen Änderungen im Gitter zu verwenden, die bei Vergütungs- und Deformationsvorgängen auftreten. Die durch elektrische Polarisation entstehenden Ionenverschiebungen können ebenfalls auf diesem Wege nachgewiesen werden**.

I. Experimentelle Methodik.

1. Apparatur. Für die genaue Messung der Intensitäten scheidet die photographische Methode von vornherein aus. Um nämlich die mit der Ionisationskammer bequem erreichbare Meßgenauigkeit von 2 % zu erreichen, ist eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln beim Entwickeln und Photometrieren notwendig, so daß der Hauptvorzug des photographischen Arbeitens, die Einfachheit des Aufnahmeverfahrens, dadurch verlorengeht.

---

* Siehe u. a. R. W. James, G. W. Brindley und R. G. Wood, Proc. Roy. Soc. **125**, 401, 1929; W. L. Bragg und J. West, ZS. f. Krist. **69**, 118, 1928.

** J. Hengstenberg, ZS. f. Phys. **58**, 345, 1929.

Das zur Messung verwendete Ionisationsspektrometer ist den in der Braggschen Schule verwendeten Apparaten nachgebildet. Der Kristall kann mit Hilfe einer großen Übersetzung schrittweise um Minuten und eventuell kontinuierlich auch mit konstanter Winkelgeschwindigkeit durch größere Bereiche gedreht werden. Die reflektierte Strahlung fällt durch ein Celluloidfenster in die mit Argon von Atmosphärendruck gefüllte Kammer (Spaltbreite 4 mm), in der sich eine auf 100 Volt aufgeladene Zylinderelektrode und eine zum Meßinstrument führende axial angeordnete Stabelektrode befindet.

Die Messung der Ionisation wurde auf zwei verschiedene Arten vorgenommen.

Zweck der ersten Anordnung war die besonders genaue Messung des Ionisationsstromes. Dazu wird der zur Stabelektrode fließende Strom über einen Widerstand von etwa $3 \cdot 10^{11}$ Ohm geerdet. Als Widerstände benutzten wir in Trockengefäße aus Quarz eingeschlossene Quarzstäbchen, die längs einer Schraubenlinie geritzt sind. In diese Ritze wird „amorpher" Kohlenstoff (Teilchengröße etwa 20 Å) eingerieben. Die Kontrollmessung nach einem halben Jahre ergab Widerstandsänderungen von maximal 2 %, der Temperaturkoeffizient ist gering.

Die Spannung an den Enden des Hochohmwiderstandes wird mit Hilfe eines Röhrenvoltmeters gemessen. Als Verstärkerröhre gelangt die von Siemens hergestellte Doppelgitterröhre SH 115 mit isoliert eingeführtem Steuergitter zur Verwendung, deren zweckmäßigste Schaltung von Hausser und Jaeger* angegeben ist. Da wir besonders kleine Ströme zu messen hatten, war es besonders wichtig, Röhren zu verwenden, die einen kleinen Steuergitterstrom haben. Wir haben von drei Röhren die geeignetste herausgesucht. Der Gitterstrom war von der Steuergitterspannung praktisch unabhängig. Er ändert sich für Gitterspannungen von -3 bis -6 Volt maximal um $5 \cdot 10^{-13}$ Amp. Als Anodenstrominstrument dient ein Siemenssches Zeigergalvanometer mit einer Empfindlichkeit von $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ Amp. Bei einer Anodenspannung von 7 Volt wird so geheizt, daß es gerade voll (200 Skalenteile) ausschlägt. Durch eine Heizbatterie großer Kapazität läßt sich erreichen, daß dieser Ausschlag nach einiger Zeit gut konstant bleibt.

Ein auftretender Ionisationsstrom verringert den Anodenstrom. Diese Abnahme kann durch eine potentiometrisch variable Gittervorspannung

* K. W. Hausser, R. Jaeger und W. Vahle, Wiss. Veröffentlichungen des Siemenskonzerns 1922, S. 325; R. Jaeger und W. Scheffers, Wiss. Veröffentlichungen des Siemenskonzerns 1925, S. 233.

kompensiert werden. Dies ist von Wichtigkeit, weil bei großen Ionisationsströmen die Anordnung unempfindlich würde. Mit Hilfe dieser Kompensation lassen sich so auch bei großen Ionisationsströmen kleine Änderungen sehr genau messen.

Die Abnahme des Anodenstromes, die durch das Abfallen der Heizbatterie hervorgerufen wird, beträgt ungefähr 1 Skalenteil pro Viertelstunde. Für kurz dauernde Messungen ist also die Genauigkeit der Ionisationsstrommessung nur durch die Ablesegenauigkeit des Galvanometers (bei vollem Anodenstrom 1 $^0/_{00}$) begrenzt. Leider ist diese Genauigkeit, die mit statischen Elektrometern schwer erreichbar ist, nur für spezielle Zwecke von Vorteil, da neben den Heizstromschwankungen auch die Strahlungsintensität der Röntgenröhre, trotz Heizung mit Akkumulatoren, über längere Zeit nur auf 1 % konstant gehalten werden kann. Bei der Messung der Polarisation von Ionenkristallen in starken elektrischen Feldern z. B. konnte die Genauigkeit von 1 $^0/_{00}$ erreicht werden, weil die Intensitäten des unpolarisierten und des polarisierten Gitters in kurzen Zeiten miteinander verglichen werden konnten*.

2. Meßmethode. Bei der Untersuchung von Pulvern wurden immer nur die Änderungen der Intensitätsverhältnisse verschiedener Linien gemessen. In der in III. mitgeteilten Duraluminmessung z. B. werden die (111)-Flächen der beiden Proben willkürlich gleich 100 gesetzt. Nun kann man bei Unkenntnis der wirklichen Intensitätsänderungen jeder einzelnen Fläche keine genauen Angaben über die Änderungen der Atomlagen im Gitter machen. Aus diesem Grunde haben wir versucht, die Reflexionsintensität während des Deformationsvorganges quantitativ durch Messungen an Einkristallen zu verfolgen.

Als Reflexionsintensität einer Kristallfläche nimmt man nicht den Maximalwert bei einer bestimmten Kristallstellung, weil dieser durch zufällige Verwachsungen und Fehler und dann auch durch die bei der Deformation auftretenden Biegungen stark beeinflußt wird, sondern „die integrale Reflexionsintensität", also die gesamte Intensität, die, während der Kristall den Reflexionsbereich passiert, reflektiert wird. Dieser Wert ist vom zufälligen Zustand der Kristallfläche offenbar unabhängig. Mit der oben angegebenen Apparatur muß man also bei weit geöffnetem Spalt der Kammer für jede Kristallstellung den Ionisationsstrom auftragen und nachher über die gesamte Reflexionskurve integrieren.

* Später haben wir das Röhrenvoltmeter wegen der für schwache Debye-Scherrerlinien ungenügenden Empfindlichkeit (10^{-14} Amp. bei $3 \cdot 10^{11}\ \Omega$) durch ein Quadrantelektrometer der zehnfachen Empfindlichkeit ersetzt.

der um T in der Ebene A gedreht werden kann und auf einer groben Kreisteilung um T spielt. Die Spitze des Zeigers reicht bis zum Fenster der Röntgenröhre. Der einzustellende Einfallswinkel wird von der Symmetrielinie DD aus als Nullinie gemessen. Für fluoroskopische Ablesung dieser Einstellung besitzt dieser Zeiger an der Spitze bei T einen Schirm mit Diaphragma. Zwischen Diaphragma T und Kristall wird ein kleiner Leuchtschirm aufgestellt, der aufleuchtet, sobald der Brennfleck der Röntgenröhre genau in die Richtung des Zeigers gebracht wird. Während der Aufnahme wird der Zeiger abgenommen.

Die schriftliche Ausarbeitung der seit mehreren Jahren experimentell abgeschlossenen Arbeit wurde durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht.

Freiburg i. Br., Dezember 1929.

Röntgenographische Intensitätsmessungen an gestörten Gittern.

Von **J. Hengstenberg** und **H. Mark** in Ludwigshafen a. Rh.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1930.)

Die Brauchbarkeit der röntgenographischen Intensitätsmessung für das Studium von kleinen Strukturänderungen durch mechanische, chemische, thermische und elektrische Einflüsse wird besprochen. Mit Hilfe des Ionisationsspektrometers werden die Intensitäten der Würfelfläche von K Cl während des Deformationsvorganges in Abhängigkeit von der plastischen Deformation gemessen. Das bei (200) und (400) beobachtete Ansteigen der Intensität wird durch die infolge der Deformation größer werdenden Verwerfungen der Gitterblöcke des Kristalls erklärt. Die Intensitätsabnahme der höheren Ordnungen (600), (800) und (1000) ist auf Gitterstörungen zurückzuführen und kann wie diese durch Tempern wieder rückgängig gemacht werden. Aus Linienbreitenmessungen und optischen Untersuchungen ergibt sich, daß die Störungen auf den Gleitflächen lokalisiert sind. Unter plausiblen Annahmen über die Richtung und das Verteilungsgesetz der Störungen errechnet sich aus den experimentellen Daten bei 3,8 % Kompression die Anzahl der verschobenen Atome zu 2,25 % mit einer Maximalverschiebung des einzelnen Atoms von $^1/_8$ des Atomabstandes in der Gleitrichtung.

Die quantitative Messung der von Kristallen gestreuten Röntgenintensitäten ist in den letzten Jahren zu einem wichtigen Hilfsmittel der Strukturforschung geworden. W. L. Bragg und seine Mitarbeiter* haben mit ihrer Hilfe die Ladungsverteilung im streuenden Atom festgestellt und unter Zugrundelegung dieser Ergebnisse eine Reihe von komplizierten Kristallstrukturen exakt bestimmt. In der folgenden Arbeit ist versucht, die Intensitäten zum Nachweis der geringen Änderungen im Gitter zu verwenden, die bei Vergütungs- und Deformationsvorgängen auftreten. Die durch elektrische Polarisation entstehenden Ionenverschiebungen können ebenfalls auf diesem Wege nachgewiesen werden**.

I. Experimentelle Methodik.

1. Apparatur. Für die genaue Messung der Intensitäten scheidet die photographische Methode von vornherein aus. Um nämlich die mit der Ionisationskammer bequem erreichbare Meßgenauigkeit von 2 % zu erreichen, ist eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln beim Entwickeln und Photometrieren notwendig, so daß der Hauptvorzug des photographischen Arbeitens, die Einfachheit des Aufnahmeverfahrens, dadurch verlorengeht.

* Siehe u. a. R. W. James, G. W. Brindley und R. G. Wood, Proc. Roy. Soc. **125**, 401, 1929; W. L. Bragg und J. West, ZS. f. Krist. **69**, 118, 1928.

** J. Hengstenberg, ZS. f. Phys. **58**, 345, 1929.

Das zur Messung verwendete Ionisationsspektrometer ist den in der Braggschen Schule verwendeten Apparaten nachgebildet. Der Kristall kann mit Hilfe einer großen Übersetzung schrittweise um Minuten und eventuell kontinuierlich auch mit konstanter Winkelgeschwindigkeit durch größere Bereiche gedreht werden. Die reflektierte Strahlung fällt durch ein Celluloidfenster in die mit Argon von Atmosphärendruck gefüllte Kammer (Spaltbreite 4 mm), in der sich eine auf 100 Volt aufgeladene Zylinderelektrode und eine zum Meßinstrument führende axial angeordnete Stabelektrode befindet.

Die Messung der Ionisation wurde auf zwei verschiedene Arten vorgenommen.

Zweck der ersten Anordnung war die besonders genaue Messung des Ionisationsstromes. Dazu wird der zur Stabelektrode fließende Strom über einen Widerstand von etwa $3 \cdot 10^{11}$ Ohm geerdet. Als Widerstände benutzten wir in Trockengefäße aus Quarz eingeschlossene Quarzstäbchen, die längs einer Schraubenlinie geritzt sind. In diese Ritze wird „amorpher" Kohlenstoff (Teilchengröße etwa 20 Å) eingerieben. Die Kontrollmessung nach einem halben Jahre ergab Widerstandsänderungen von maximal 2 %, der Temperaturkoeffizient ist gering.

Die Spannung an den Enden des Hochohmwiderstandes wird mit Hilfe eines Röhrenvoltmeters gemessen. Als Verstärkerröhre gelangt die von Siemens hergestellte Doppelgitterröhre SH 115 mit isoliert eingeführtem Steuergitter zur Verwendung, deren zweckmäßigste Schaltung von Hausser und Jaeger* angegeben ist. Da wir besonders kleine Ströme zu messen hatten, war es besonders wichtig, Röhren zu verwenden, die einen kleinen Steuergitterstrom haben. Wir haben von drei Röhren die geeignetste herausgesucht. Der Gitterstrom war von der Steuergitterspannung praktisch unabhängig. Er ändert sich für Gitterspannungen von -3 bis -6 Volt maximal um $5 \cdot 10^{-13}$ Amp. Als Anodenstrominstrument dient ein Siemenssches Zeigergalvanometer mit einer Empfindlichkeit von $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ Amp. Bei einer Anodenspannung von 7 Volt wird so geheizt, daß es gerade voll (200 Skalenteile) ausschlägt. Durch eine Heizbatterie großer Kapazität läßt sich erreichen, daß dieser Ausschlag nach einiger Zeit gut konstant bleibt.

Ein auftretender Ionisationsstrom verringert den Anodenstrom. Diese Abnahme kann durch eine potentiometrisch variable Gittervorspannung

* K. W. Hausser, R. Jaeger und W. Vahle, Wiss. Veröffentlichungen des Siemenskonzerns 1922, S. 325; R. Jaeger und W. Scheffers, Wiss. Veröffentlichungen des Siemenskonzerns 1925, S. 233.

kompensiert werden. Dies ist von Wichtigkeit, weil bei großen Ionisationsströmen die Anordnung unempfindlich würde. Mit Hilfe dieser Kompensation lassen sich so auch bei großen Ionisationsströmen kleine Änderungen sehr genau messen.

Die Abnahme des Anodenstromes, die durch das Abfallen der Heizbatterie hervorgerufen wird, beträgt ungefähr 1 Skalenteil pro Viertelstunde. Für kurz dauernde Messungen ist also die Genauigkeit der Ionisationsstrommessung nur durch die Ablesegenauigkeit des Galvanometers (bei vollem Anodenstrom 1 $^0/_{00}$) begrenzt. Leider ist diese Genauigkeit, die mit statischen Elektrometern schwer erreichbar ist, nur für spezielle Zwecke von Vorteil, da neben den Heizstromschwankungen auch die Strahlungsintensität der Röntgenröhre, trotz Heizung mit Akkumulatoren, über längere Zeit nur auf 1 % konstant gehalten werden kann. Bei der Messung der Polarisation von Ionenkristallen in starken elektrischen Feldern z. B. konnte die Genauigkeit von 1 $^0/_{00}$ erreicht werden, weil die Intensitäten des unpolarisierten und des polarisierten Gitters in kurzen Zeiten miteinander verglichen werden konnten*.

2. Meßmethode. Bei der Untersuchung von Pulvern wurden immer nur die Änderungen der Intensitätsverhältnisse verschiedener Linien gemessen. In der in III. mitgeteilten Duraluminmessung z. B. werden die (111)-Flächen der beiden Proben willkürlich gleich 100 gesetzt. Nun kann man bei Unkenntnis der wirklichen Intensitätsänderungen jeder einzelnen Fläche keine genauen Angaben über die Änderungen der Atomlagen im Gitter machen. Aus diesem Grunde haben wir versucht, die Reflexionsintensität während des Deformationsvorganges quantitativ durch Messungen an Einkristallen zu verfolgen.

Als Reflexionsintensität einer Kristallfläche nimmt man nicht den Maximalwert bei einer bestimmten Kristallstellung, weil dieser durch zufällige Verwachsungen und Fehler und dann auch durch die bei der Deformation auftretenden Biegungen stark beeinflußt wird, sondern „die integrale Reflexionsintensität", also die gesamte Intensität, die, während der Kristall den Reflexionsbereich passiert, reflektiert wird. Dieser Wert ist vom zufälligen Zustand der Kristallfläche offenbar unabhängig. Mit der oben angegebenen Apparatur muß man also bei weit geöffnetem Spalt der Kammer für jede Kristallstellung den Ionisationsstrom auftragen und nachher über die gesamte Reflexionskurve integrieren.

* Später haben wir das Röhrenvoltmeter wegen der für schwache Debye-Scherrerlinien ungenügenden Empfindlichkeit (10^{-14} Amp. bei $3 \cdot 10^{11}\ \Omega$) durch ein Quadrantelektrometer der zehnfachen Empfindlichkeit ersetzt.

Dieses Verfahren ist wegen seiner Umständlichkeit für die endgültigen Messungen schlecht verwendbar, da die Resultate an verschiedenen Kristallen von dem an der bestrahlten Stelle zufällig herrschenden Spannungszustand stark abhängig sind und es daher darauf ankommt, möglichst viele Messungen zu machen. Wir sind deshalb zu dem bei Bragg zur Kristallstrukturbestimmung üblichen Verfahren übergegangen, den Kristall mit konstanter Winkelgeschwindigkeit durch den Reflexionsbereich durchzudrehen und die gesamte Elektrizitätsmenge, die während dieser Zeit in der Ionisationskammer frei wird, einem Elektrometer zuzuführen, dessen Aufladung proportional der integralen Intensität ist. Als Meßinstrument kommt ein Quadrantelektrometer nach Compton zur Verwendung, das über der Spektrometerachse erschütterungsfrei aufgehängt ist und eine Empfindlichkeit von 10^{-4} Volt bei 1,5 m Skalenabstand besitzt.

Die untersuchten Kristalle sind synthetische KCl-Kristalle, die wir der Freundlichkeit von Herrn Dr. Hochheim, Oppau, verdanken. Aus großen Blöcken wurden Teile von ungefähr $5 \times 5 \times 5$ mm³ herausgespalten und von diesen unter dem Polarisationsmikroskop spannungsfreie Stücke herausgelesen. Es erwies sich als vorteilhaft, eine Meßreihe nur an Blöcken aus demselben Stück vorzunehmen, da solche aus verschiedenen Kristallen* größere Verschiedenheiten in den Absolutwerten der Intensität aufweisen.

Die Kristalle werden in eine Preßvorrichtung gebracht, die direkt auf die Achse des Spektrometers aufgeschraubt werden kann. Sie besteht aus zwei Preßbacken, von denen die eine mit Hilfe einer feinen Spindel von 0,3 mm Ganghöhe um hundertstel Millimeter abwärts bewegt werden kann. In jedem Stadium der Deformation wird die integrale Intensität der Kristallfläche $h\,00$, die parallel zur Druckrichtung steht, gemessen. Sie erreicht erst einige Minuten nach dem Drücken einen konstanten Endwert, der unabhängig davon ist, ob der Kristall in gespanntem oder entspanntem Zustand gemessen wird. Offenbar hat nur die plastische Deformation einen Einfluß auf die Intensität, nicht die elastische.

Die Genauigkeit beträgt bei den niedrigen Ordnungen 1 %, bei den höheren Ordnungen 2 %. In dieser Weise werden die 2., 4., 6., 8. und 10. Ordnung nacheinander gemessen. Als Maß der plastischen Deformation nehmen wir die Verkürzung einer Würfelkante parallel zur Druckrichtung.

3. Fehlerquellen. Vor den endgültigen Messungen mußte eine Reihe von geometrischen Fehlerquellen beseitigt werden. Der Spalt der Ionisationskammer muß so hoch sein, daß auch bei stark verbogenen

* Die Abkühlungsbedingungen waren bei der Herstellung der einzelnen Kristalle verschieden.

Kristallen der ganze Reflex in die Ionisationskammer fällt. Dies wurde in einigen Fällen photographisch kontrolliert. Zur Sicherheit wurde außerdem noch die Kristallfläche in sich um 90° gedreht und wieder gemessen. Der beim Pressen etwas verbogene Kristall (Fig. 1) erzeugt nämlich, wenn das Strahlenbündel in einer Ebene x senkrecht zur Zeichenebene auf die Fläche A fällt, einen sehr hohen Reflex. Nach Drehung des Kristalls um 90° in der Ebene A aber (Lage II des Strahlenbündels) wird der Kristall über einen großen Drehbereich reflektieren und nur einen niedrigen Reflex geben, der bestimmt in die Ionisationskammer fällt. Messungen, bei denen die Werte für Steilung I und Stellung II nicht gleich waren, wurden verworfen. Ein Einfluß der Spaltbreite wurde nicht gefunden.

Bei den meisten Messungen arbeiteten wir mit einem Strahlenbündel mit kreisförmigem Querschnitt von 1 mm Durchmesser. Strahlenquelle ist eine abgeschmolzene Molybdänröhre von Phönix, Rudolstadt, die bei Belastung von 10 mA und 50 Kilovolt in den ersten 300 Stunden des Gebrauchs leicht konstant zu halten ist. Ältere Röhren zeigen spontane Schwankungen der Stromstärke bis 0,5 mA und sind für exakte Messungen unbrauchbar. Teilweise wurden auch Untersuchungen mit einer Metallixröhre von Müller bei 20 mA und 40 Kilovolt ausgeführt. Die Intensität der Strahlung genügt in beiden Fällen, um die Reflexe am Leuchtschirm einzustellen. Die Empfindlichkeit der Ionisationsanordnung erlaubt noch die bequeme Messung von (1000).

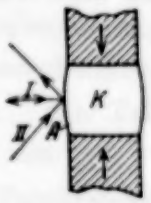


Fig. 1. Reflexion an einem gebogenen Kristall.

II. Allgemeines über die Beugungseffekte an gestörten Gittern

Der einfachste Effekt, den man bei der Röntgenuntersuchung eines deformierten Kristalls zu erwarten hat, tritt bereits unterhalb der Elastizitätsgrenze auf. Durch die elastische Anspannung eines Kristallgitters werden die Netzebenenabstände über den ganzen beanspruchten Kristall hin in homogener Weise verändert, daher müssen sich die Orte der einzelnen Interferenzen etwas verschieben, ohne daß sich zunächst irgendeine Verbreiterung der Maxima oder eine Intensitätsänderung bemerkbar machen würde. Wenn man einen Polykristall vor sich hat, in dem verschiedene Körner verschieden stark elastisch beansprucht sind, so wird ein bestimmter Reflex (hkl) von jedem Einzelkristalliten an eine etwas andere Stelle kommen, so daß eine Verbreiterung der gesamten Reflexion erfolgt. Da z. B. bei Metallen die Elastizitätsgrenzen bei Dehnungen bis zu etwa 1 $^0/_{00}$ liegen, ergibt dies Verbreiterungen von 1 $^0/_{00}$ des gesamten Ablenkungswinkels.

Bekanntlich ist bei stark bearbeiteten Metallen von van Arkel* festgestellt worden, daß bei hochindizierten Reflexen das K-α-Dublett nicht mehr aufgelöst wird. Hierfür ist eine Verbreiterung von 0,5 ‰ notwendig. Dieser Effekt läßt sich also durch rein elastische Deformation der Einzelkristallite erklären, ohne daß man eigentliche Gitterstörungen heranzuziehen brauchte. Das Verhältnis der Intensitäten verschiedener Ordnungen bleibt bei der elastischen Deformation erhalten, d. h. man hat nur eine Linienverbreiterung und keinen Intensitätseffekt zu erwarten.

Beansprucht man einen Einkristall über seine Elastizitätsgrenze hinaus, so erfolgt in ihm die plastische Deformation erfahrungsgemäß durch die Ausbildung von Gleitflächen, entlang denen in bestimmten Richtungen Translation und nachherige Umbiegung in die Hauptspannungsrichtung oder Verzwillingung erfolgt. Dieser Elementarprozeß der Gleitebenen hat eine Veränderung des ursprünglichen Kristallgitters zur Folge, die

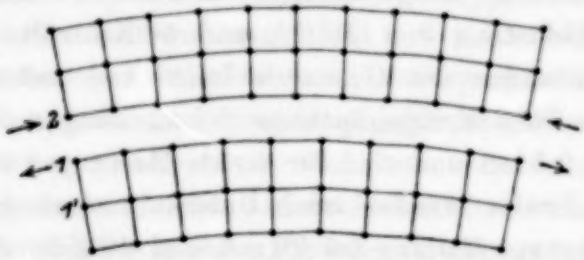


Fig. 2. Spannungen in gegenüberliegenden Gleitpaketen.

von Polanyi** zuerst erkannt und in der Folgezeit besonders hervorgehoben worden ist. Die den Ausführungen von Polanyi entnommene Fig. 2 möge die Verhältnisse veranschaulichen. Sie zeigt, daß man in einem deformierten Kristall in der Umgebung der Gleitflächen verzerrte Gitterstücke vor sich hat, die man sich von der einen Seite der Translationsebene durch elastische Druck-, auf der anderen Seite durch elastische Zugspannungen hergestellt denken kann. An der Stoßstelle selbst ergeben sich dann, wie weiter unten gezeigt werden wird, für die Atome Gleichgewichtslagen, die aus denen des ursprünglichen Gitters herausfallen.

Diese Verzerrung des gesamten Kristallgitters besteht also in einer größere Bereiche umfassenden elastischen Dehnung bzw. Pressung des gesamten Gitters und in einer nur in unmittelbarer Umgebung der Gleitflächen auftretenden Verrückung der Atome aus den normalen Gleichgewichtslagen.

---

* A. E. van Arkel, Physica **5**, 208, 1925.

** Siehe z. B. M. Polanyi, Naturw. **16**, 285, 1928.

Im Beugungsbild macht sich diese Verzerrung auf zweierlei Weise bemerkbar.

1. Die homogen elastisch deformierten Bereiche eines jeden Gleitpakets bewirken ebenso wie früher die elastisch beanspruchten Einzelkristallite eine Verbreiterung der Interferenzlinien.

2. Die in der Umgebung der Gleitebene angehäuften wahren Störungsstellen setzen die absolute Intensität in den Interferenzrichtungen herab und verändern das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Reflexionen (hkl) zueinander. Sie haben keinen Einfluß auf die Linienbreite*. Endlich geben sie Anlaß zu einer Vergrößerung der diffusen, nicht in bestimmte Richtungen gestreuten Strahlung**. Die beiden bisher besprochenen Arten der Gitterstörung hängen wohl miteinander so zusammen, daß bis zur Elastizitätsgrenze das Kristallgitter die Fähigkeit hat, die hineingesteckte Energie in sich aufzuspeichern, während unmittelbar nach Überschreiten derselben an einer bestimmten Stelle die kritische Schubspannung überschritten wird und die Abgleitung eintritt. Hierdurch verschwindet die in dem ganzen Gitter aufgespeicherte elastische Energie. Ein Teil davon fließt in die Gleitfläche und setzt sich dort in Wärme um.

Würde der Gleitvorgang in einer rein geometrischen Parallelverschiebung der Gitterteile bestehen, so wäre hinterher der gesamte deformierte Kristall spannungs- und verzerrungsfrei. Da aber der Gleitvorgang zu Verbiegungen führt, bleibt ein Teil der ursprünglich über den ganzen Kristall verteilten elastischen Energie in der weiteren Umgebung der Gleitfläche als homogene Verzerrung größerer Bereiche, in ihrer unmittelbaren Umgebung als starke Verlagerung einzelner Gitterpunkte erhalten.

Die plastische Deformation eines Kristallgitters wird also auf alle Fälle zu einer Herabsetzuug der absoluten Interferenzintensitäten, zu einer Veränderung des Intensitätsverhältnisses und zu einer Erhöhung der diffusen Streustrahlung Anlaß geben. Ob auch eine Linienverbreiterung zu beobachten ist, wird davon abhängen, wieweit die elastisch verspannten Bereiche sich durch die Gleitung entlasten konnten. Wenn dies in hohem Maße der Fall ist, so daß rechts und links der Gleitfläche nur wenige Atomschichten homogen verzerrt bleiben, dann kann die auftretende Linienverbreiterung so gering sein, daß sie sich der Beobachtung entzieht.

---

* U. Dehlinger, ZS. f. Krist. **65**, 615, 1927.

** Herr Dr. Brill hat die Vergrößerung der diffusen Strahlung an deformiertem KCl mit dem Spitzenzähler gemessen. Die Arbeit erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

Als dritte mögliche Gitterstörung betrachten wir das völlig ungeordnete Herausrücken einer gewissen Anzahl von Atomen aus der Gleichgewichtslage. Die Wirkung dieser unsystematischen Verrückung von Gitterpunkten auf das Beugungsbild ist dieselbe wie der Debye-Wallersche Temperatureffekt, d. h., man hat in guter erster Näherung nur eine Abnahme der absoluten Interferenzintensitäten, eine Veränderung der Intensitätsverhältnisse des Diagramms und eine Zunahme der diffusen Streustrahlung zu erwarten*. Linienverbreiterung tritt erst in zweiter Näherung, und da nur in sehr geringem Maße ein. Gitterstörungen von diesem Typus sind bei der elastischen Deformation nicht zu erwarten, da ein starkes Herausrücken isolierter Atome aus ihren Gleichgewichtslagen kaum begründet erschiene. Dagegen sind hierzu die lokalen Störungen zu rechnen, die bei der Vergütung von Legierungen in der Umgebung der ausgeschiedenen Teilchen auftreten. Auch die Smekalschen Lockerstellen werden mit ihnen gleichzusetzen sein.

III. Die Ergebnisse.

1. Kaltgewalzte Bleche. Für einige Metalle (Tantal, Wolfram, Molybdän) konnten wir zeigen, daß die beim Kaltbearbeiten auftretenden Gitterstörungen die Intensität der höheren Ordnungen stärker als die der niederen heruntersetzen und auf diese Weise qualitativ einfach nachgewiesen werden können**.

2. Vergütetes Duralumin. An vergütetem Duralumin haben wir den Vergütungsvorgang zeitlich mit Hilfe der Intensitätsänderung verfolgt. In der Fig. 3 sind die Intensitäten verschiedener Flächen des Pulverdiagramms sowohl für ausgeglühtes Duralumin wie für bei 500° geglühtes und in Wasser abgeschrecktes Duralumin einmal 3 und einmal 24 Stunden nach dem Abschrecken aufgetragen worden. Die Intensität der Reflexe ist für das ausgeglühte Material gleich 100 gesetzt. Die mit der Vergütung allmählich erfolgende Abscheidung von $CuAl_2$*** und die dadurch entstehenden Gitterstörungen rufen eine deutliche Abnahme der höher indizierten Flächen hervor. Der Schwächung der Intensität geht eine Erhöhung der Festigkeit parallel, die langsam ansteigt und erst nach 24 Stunden ihren Maximalwert erreicht. Demgemäß ist auch nach 3 Stunden noch keine Intensitätsänderung zu merken. Erst nach 24 Stunden hat sie

---

* Der Einfluß von allgemeinen Gitterstörungen auf die Intensität der Interferenzen ist von M. v. Laue, Ann. d. Phys. **56**, 497, 1918, diskutiert worden.

** J. Hengstenberg und H. Mark, Naturwissensch. **17**, 443, 1929.

*** E. Schmid und G. Wassermann, Metallwirtschaft **50**, 1329, 1928.

einen beträchtlichen Wert angenommen. Bei der Messung wurden die Reflexionsmaxima zweier Proben, des ausgeglühten und des vergüteten Duralumin, jedesmal unmittelbar hintereinander verglichen. Das ausgeglühte und das abgeschreckte Stäbchen konnten nacheinander durch eine einfache Drehbewegung in den Strahlengang gebracht werden.

3. KCl-Kristalle. Die Ergebnisse der Messungen an KCl-Kristallen, für die die Methode schon im einzelnen angegeben wurde, sind für die zweite bis zehnte Ordnung in den Fig. 4, 5, 6, und 7 zusammengestellt.

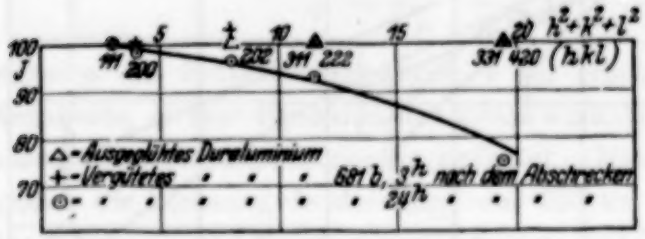


Fig. 3. Messung an Duralumin.

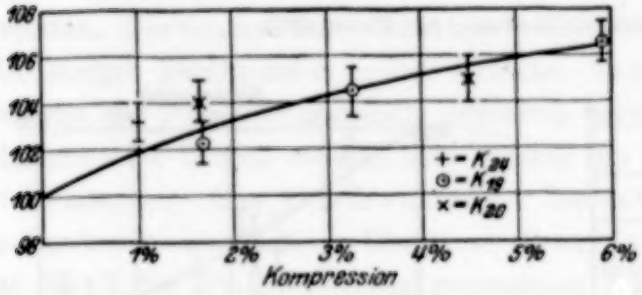


Fig. 5. Intensitätsänderung der Fläche (400).

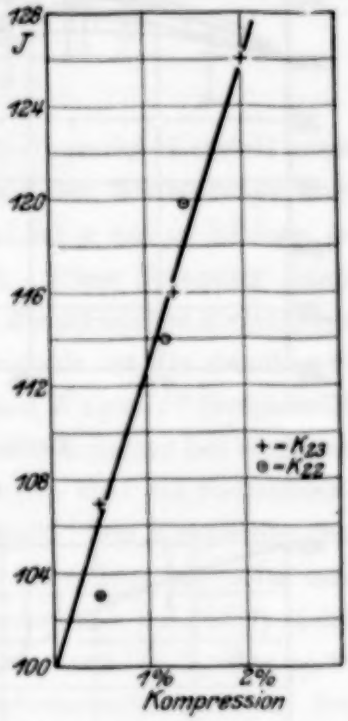


Fig. 4. Intensitätsänderung der Fläche (200).

Aufgetragen ist als Ordinate die Intensität, wobei die Intensität des undeformierteren Kristalls gleich 100 gesetzt wird, und als Abszisse die mit dem Schraubenmikrometer gemessenen Längenänderungen der Kanten parallel zur Druckrichtung. Die eingetragenen Punkte sind Mittel aus drei Messungen, die gleichgezeichneten sind am gleichen Block erhalten. Man erkennt vor allem bei der Kurve für (600), für welche eine größere Anzahl von Stücken durchgemessen wurde und die zu einem Block gehörigen Punkte durch Kurven verbunden sind, daß die Resultate ziemlich stark streuen, daß aber trotzdem der allgemeine Charakter der Intensitätsänderung sicher anzugeben ist.

Für die niedrigen Ordnungen (200) und (400) wurde eine starke Zunahme der Intensität gefunden. Diese auffällige Erscheinung hat ihre

Ursache in der bei der Deformation auftretenden Verwerfung der Gitterblöcke und hängt mit der Frage der reflektierten Intensitäten beim Ideal- und beim Mosaikkristall zusammen. Aus den theoretischen Untersuchungen von Darwin und Ewald ist bekannt, daß ein idealer Kristall eine geringere integrale Intensität gibt als ein Mosaikkristall, der aus kleinen Gitterblöcken etwas verschiedener Orientierung zusammengesetzt ist. Diese

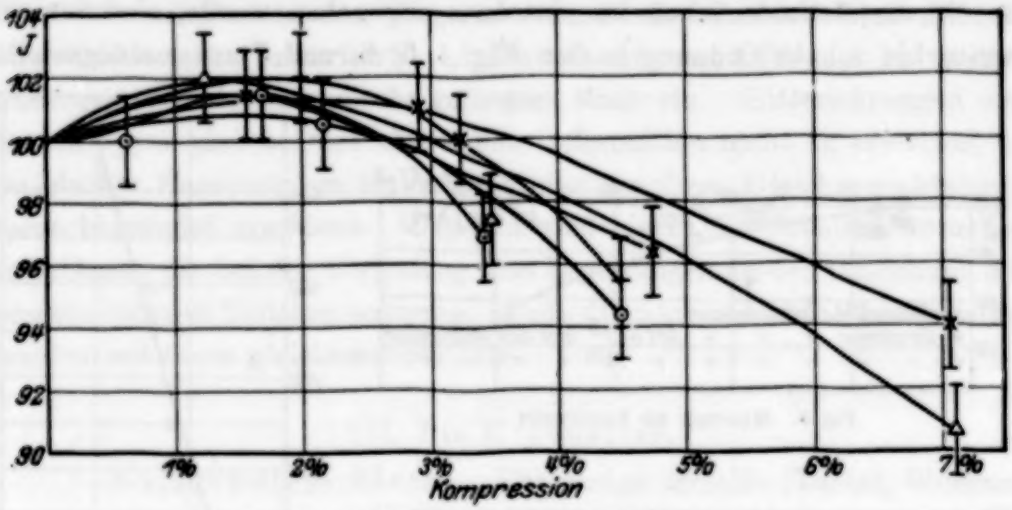


Fig. 6. Intensitätsänderung der Fläche (600).

Fig. 7. Intensitätsänderung der Fläche (800).

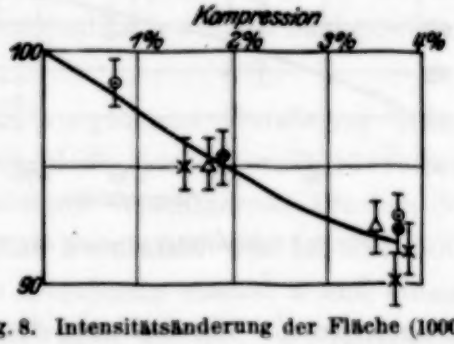


Fig. 8. Intensitätsänderung der Fläche (1000).

Vergrößerung des Reflexionsvermögens ist zunächst abhängig von der Größe der Mosaikblöcke. Darwin hat gezeigt*, daß bei Blockgrößen über 10^{-4} cm das integrale Reflexionsvermögen durch die „primary extinction" infolge der Wechselwirkung vom Primär- und Sekundärstrahl verkleinert wird. Sie kann durch Zerkleinerung des Kristalls experimentell eliminiert werden. Bei NaCl und auch KCl ist sie erfahrungsgemäß zu vernachlässigen.

Neben der Größe der Blöcke hat ihre Orientierung einen starken Einfluß auf die Intensität. Durch die in Reflexionsstellung befindlichen Blöcke

* C. G. Darwin, Phil. Mag. 43, 800, 1922.

werden die tiefer liegenden „abgeschirmt". Diese abschirmende Wirkung, die „secondary extinction", ist von der gegenseitigen Orientierung der Blöcke gegen den einfallenden Strahl abhängig und wirkt wie eine Vergrößerung des Massenabsorptionskoeffizienten. Nach Bragg wird diese zusätzliche Absorption durch einen Extinktionskoeffienten g ausgedrückt, der in der Intensitätsformel zum Massenabsorptionskoeffizienten hinzutritt. An Stelle der Intensitätsformel

$$\varrho = c\,\frac{Q}{\mu}$$

tritt die Formel

$$\varrho = c\,\frac{Q}{\mu + g\,Q} = c\,\frac{Q}{\mu + \varepsilon},$$

wobei ϱ das Reflexionsvermögen, c für einen bestimmten Kristall eine Konstante, Q eine Funktion des Glanzwinkels und der Wellenlänge und μ den Absorptionskoeffizienten bedeutet. Hierbei ist g um so kleiner, je größer die Streuung in der Lage der Blöcke ist. Diese Streuung kann durch Polieren und Bearbeiten offenbar vergrößert, die sekundäre Extinktion also verkleinert werden. Für polierte Steinsalzkristalle ist die damit verbundene Intensitätszunahme von Kulenkampff und Wagner* festgestellt worden. Die von uns bei verformtem K Cl beobachtete Zunahme bei niederen Ordnungen beruht auf derselben Ursache. Tatsächlich sind die Reflexionskurven der gepreßten Kristalle erheblich verbreitert. Die Kristallite des deformierten Stücks streuen also stärker um die Mittellage als beim undeformierten. Das Verschwinden der Intensitätszunahme bei (600) steht außerdem in qualitativer Übereinstimmung mit dem von W. L. Bragg** an Na Cl für Rh-K-Strahlung gemessenen Extinktionskoeffizienten ε, der in der Tabelle wiedergegeben ist.

(h 0 0)	ε
200	5,60
400	1,96
600	0,02

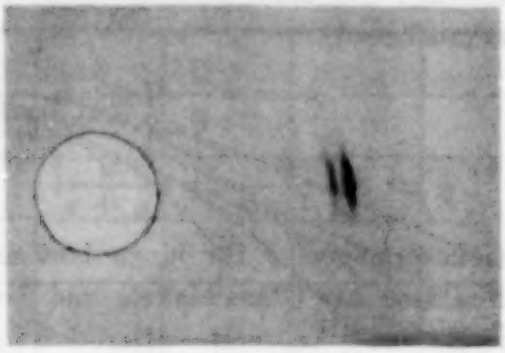
Massenabsorptionskoeffizient $\mu = 10{,}70$

Für die 6. Ordnung ist er nahezu gleich Null. Für K Cl mit Mo-K-Strahlung sind die Ablenkungswinkel etwas kleiner, bei gleichem Mosaikcharakter infolgedessen die ε etwas größer. Demgemäß ist bei 600 in Fig. 6 anfänglich noch eine Intensitätszunahme vorhanden. Erst der dann eintretende Abfall ist der erwartete, von den Gitterstörungen herrührende Effekt. Zur Diskussion der Gitterstörungen kann also nur die 6., 8. und 10. Ordnung herangezogen werden.

* E. Wagner und H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **68**, 369, 1922.

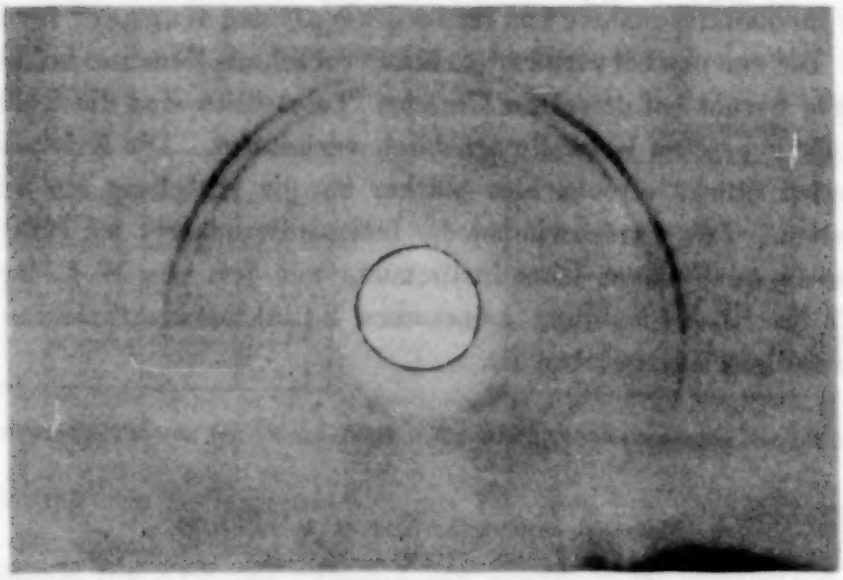
** W. L. Bragg, R. W. James und C. H. Bosanquet, Phil. Mag. **42**, 1, 1921.

Wie schon früher an Metallen festgestellt wurde, sind die höheren Ordnungen stärker geschwächt. Außer diesem qualitativen Befund erlaubt es die Kenntnis der absoluten Abnahmen der Intensität, genauere Aussagen über Lage und Zahl der infolge der Deformation verschobenen Atome zu machen.



α' α

Fig. 9. Cu-$K\alpha\alpha'$-Dublett an (800) eines um 10% gestauchten KCl-Kristalls reflektiert.



α' α

Fig. 10. Cu-$K\alpha\alpha'$-Dublett an (800) eines gebogenen Kristalls reflektiert.

Bei KCl sind die im vorigen Kapitel unter 1. besprochenen elastischen Deformationen von untergeordneter Bedeutung. Wie erwähnt, wird dies einfach durch Linienbreitenmessung nachgewiesen. An der Fläche (800) eines um 10% deformierten KCl-Kristalls wird Kupferstrahlung reflektiert. Wie Fig. 9 zeigt, ist das K-Dublett $\alpha\alpha'$ noch deutlich getrennt. Wird

die Fläche so stark gebogen, daß die Reflexe beinahe in einen Debye-Scherrerkreis zusammenfließen, so sind die Linien noch vollkommen scharf (Fig. 10). Die Gitterkonstante unterliegt demnach keinen Schwankungen. Sie unterscheidet sich um weniger als $0{,}5\,^0/_{00}$ von den Konstanten des undeformierten Kristalls. Aus der Schärfe der Linien folgt außerdem, daß die Größe der bei der Deformation entstandenen Gleitpakete über 500 Å liegt, da kleinere Teilchen schon eine meßbare Verbreiterung verursachen. Dieser Wert stellt eine untere Grenze für die Dimensionen der Gleitblöcke dar.

Die beobachteten Intensitätsänderungen sind auf die unter 2. angeführten Störungen zurückzuführen, was auch durch optische Beobachtungen im Polarisationsmikroskop bestätigt werden kann. An NaCl haben Obreimow und Schubnikoff* die Spannungsverhältnisse eingehend untersucht. Die Hauptspannungen liegen in den Gleitflächen. Mit Hilfe eines Quarzkeiles bestimmten sie aus der Verschiebung der Interferenzstreifen quantitativ die Doppelbrechung und berechneten die auftretenden Spannungen. Sie fanden außerdem, daß gegenüberliegende Gleitflächen einmal auf Druck, einmal auf Zug beansprucht sind, daß also offenbar Biegungen, die sich im Röntgenbild noch nicht bemerkbar machen, vorhanden sind. Auch bei KCl sind die Aufhellungsstreifen längs der Gleitflächen leicht zu beobachten. Eine Untersuchung der Richtungsverteilung der Spannungen in der Gleitfläche mit Hilfe eines Quarzkeiles ist im Gange.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß als Gleitflächen immer nur zwei Systeme von Dodekaederebenen (110) und $(1\bar{1}0)$ als Gleitflächen gleichzeitig festgestellt wurden. Dies ist sowohl im Polarisationsmikroskop als auch makroskopisch aus den Längenänderungen der Kristallkanten festzustellen. Man findet, daß sich von den beiden Kanten senkrecht zur Druckrichtung 010 die 100-Kante sehr stark, die 001-Kante dagegen nur wenig vergrößert hat.

Um ganz sicher zu sein, daß die Intensitätsabnahme wirklich auf Gitterstörungen zurückzuführen ist, haben wir einen deformierten Kristall 10 Stunden bei 400° getempert. Die Aufhellungsstreifen im Polarisationsmikroskop sind nahezu verschwunden. Der Kristall wurde vor der Deformation und nach der Erholung mit einem Standardkristall, dessen Intensität gleich 100 gesetzt wird, verglichen. Das Resultat ist aus der nächsten Tabelle zu ersehen. Der getemperte Kristall hat wiedern nahezu

* W. Obreimow und L. W. Schubnikoff, ZS. f. Phys. **41**, 907, 1927.

dieselben Intensitätsdaten wie der undeformierte. Der kleine Unterschied ist auf die geringen Restspannungen zurückzuführen.

Intensität	(800)	des undeformierten Kristalls	461 (105,8)
„	(800)	„ 4% deformierten Kristalls	432 (98,7)
„	(800)	„ Vergleichskristalls	437 (100)

Nach 10stündigem Tempern:

Intensität	(800)	des deformierten getemperten Kristalls	420 (103,5)
„	(800)	„ Vergleichskristalls	406 (100)

IV. Diskussion der Ergebnisse.

1. Ursache und Verteilungsgesetz der Störungen. Wir wollen nun versuchen, die Resultate der Linienbreitenmessung und der polarisationsmikroskopischen Untersuchung zugrunde zu legen und eine Vorstellung über das Zustandekommen und die Art der auf den Gleitflächen auftretenden Störungen zu entwickeln, um mit ihrer Hilfe die experimentellen Kurven auszuwerten. Wir greifen von allen möglichen Ursachen einer Störung einen besonders einfachen Fall heraus und stellen uns die Frage, welche Verrückungen der Atome auf der Oberfläche eines Gleitpakets zu erwarten sind, wenn wirklich auf der einen Fläche Druckspannungen und auf der angrenzenden Zugspannungen vorhanden sind. Aus Fig. 2 sieht man, daß längs der Trennungsfläche einer gewissen Zahl von Atomen auf der Fläche 1 eine etwas größere Zahl auf der Fläche 2 entspricht. Die Atome werden gewisse Verschiebungen nötig haben, um ins Gleichgewicht zu kommen. Wir betrachten nach Dehlinger* nur die Verschiebungen der Atomreihe der Fläche 1 und vernachlässigen die Rückwirkung dieser Verschiebungen auf die Atome der Nachbarfläche. In Wirklichkeit werden also die Verschiebungen nur ungefähr halb so groß sein.

Die Atomreihe 1 unterliegt dem Einfluß des Potentials der darunterliegenden Atomreihe 1′ des eigenen Blocks (n Atome) und der Atome der darüberliegenden Atomreihe 2 ($n + 1$) Atome. Um die Gleichgewichtslage aufzufinden, haben wir die Minimalwerte des Potentials für die mittlere Reihe aufzusuchen. Dies geschieht am einfachsten graphisch durch Superposition der beiden Potentialfunktionen von 1′ und 2, die man versuchsweise von der Form

$$\Phi_{1'} = A' \sin^2 \pi \frac{x}{d_1},$$

$$\Phi_2 = A'' \sin^2 \pi \frac{x}{d_2}$$ **

* U. Dehlinger, Ann. d. Phys. **2**, 749, 1929.

** Nach W. Braunbek, ZS. f. Phys. **38**, 549, 1926.

ansetzen kann. d_1 und d_2 sind die Gitterkonstanten der Reihen 1′ und 2 und x die Koordinaten des betrachteten Atoms der Reihe 1. In die Mulden des resultierenden Potentialverlaufs legen wir n Atome und untersuchen ihre Abweichung gegen die ursprüngliche Lage. Die resultierende Kurve $\Phi_1 + \Phi_2$ ist eine Schwebungskurve mit der Periode $n d_1 = (n+1) d_2$.

Für den Spezialfall $A' = A''$ und $d_1 = \frac{11}{10} d_2$ haben wir graphisch festgestellt, daß die Mulden der resultierenden Kurve maximal um ungefähr ein Sechstel der Gitterkonstanten gegen die Mulden der Kurve Φ_1 verschoben sind. In Wirklichkeit wird die Periode der Schwebung natürlich nicht 10 bzw. 11 Gitterkonstanten, sondern mindestens 300 Gitterkonstanten sein, da ja so starke Biegungen wie in Fig. 2 natürlich nicht auftreten (Ergebnis der Linienbreitenmessung), doch ist das für die Größenordnung der Verschiebungen belanglos, da die Größe der Abweichung von der ursprünglichen Lage von der Periode der Schwebung nur wenig abhängt.

Unter diesen ganz einfachen Voraussetzungen haben wir wegen der Rückwirkung der Reihe 1 auf 2 maximale Atomverschiebungen von der Größenordnung $\frac{1}{6} d : 2 = \frac{1}{12} d$ zu erwarten. Die Abweichung von der Ruhelage ändert sich in dem von uns betrachteten Fall gesetzmäßig über das ganze Gleitpaket. Wir haben den Fall einer periodischen Störung und setzen mit Dehlinger die Abweichung Δx als ein Kosinusgesetz an:

$$\Delta x = a \cos 2\pi \frac{x_{n_0}}{r} . \tag{1}$$

a = Maximalamplitude der Atomverschiebung, x_{n_0} = Koordinate des n-ten (unverschobenen) Atoms. Ohne Einfluß auf das Resultat der Intensitätsberechnung bleibt die Wahl der Periode r. Wir müssen nur fordern, daß sie gegenüber der Gitterkonstante genügend groß ist. Auch die Voraussetzung der exakten Periodizität der Störungen ist ohne Belang, da wir die Nebenmaxima, die durch die willkürlich gewählte Periode r entstehen, wegen ihrer Kleinheit vernachlässigen können. Bei der Berechnung der Gesamtintensität braucht nur das Hauptmaximum berücksichtigt zu werden. Ebenso ist die Forderung, daß die Amplituden der Störung längs des Kerns entsprechend der Kosinusfunktion kontinuierlich zu- und abnehmen, aus demselben Grunde ohne Einfluß, mit anderen Worten, der periodische Charakter der Fehlerverteilung drückt sich im Resultat nicht aus. Auch ein allgemeinerer Ansatz als ein Kosinusgesetz wird das Endergebnis wenig ändern.

2. Intensität des gestörten Gitters. Zur Berechnung der Intensität betrachten wir einen Block, der von den Flächen (110), ($1\bar{1}0$)

und (001) mit den Kantenlängen $2M_1 \cdot a_1$, $2M_2 \cdot a_2$ und $2M_3 \cdot a_3$ begrenzt ist.

$$a_1 = a_2 = \frac{d}{\sqrt{2}}, \qquad a_3 = \frac{d}{2}.$$

Das Gitter im Innern ist ungestört, auf den Gleitflächen sind Störungen der vorausgesetzten Art. Wir wählen als Koordinaten die Richtungen $[1\bar{1}0]$, $[110]$ und $[001]$. Die Strukturamplitude des einzelnen Blocks ist dann

$$S = \sum_{-(M_1-1)}^{+(M_1-1)} \sum_{-(M_2-1)}^{+(M_2-1)} \sum_{-M_3}^{+M_3} e^{i(x_{n_1} A_1 + y_{n_2} A_2 + z_{n_3} A_3)}$$

$$+ \sum_{-M_3}^{+M_3} \sum_{-M_1}^{+M_1} e^{i(x_{n_1} + \Delta x_{n_1}) A_1 + z_{n_3} A_3} + \sum_{-M_3}^{+M_3} \sum_{-(M_2-1)}^{+(M_2-1)} e^{i(y_{n_2} + \Delta y_{n_2}) A_1 + z_{n_3} A_3}. \quad (2)$$

Δx_{n_1} hat dabei den in Gleichung (1) angegebenen Wert, x_{n_1}, y_{n_2}, z_{n_3}, bzw. $x_{n_1} + \Delta x_{n_1}$ und $y_{n_2} + \Delta y_{n_2}$ sind die Koordinaten des n-ten Atoms. Die von dem Block gestreute Intensität ist das Quadrat dieses Ausdrucks. Die Berechnung ist aus der Dehlingerschen Arbeit zu entnehmen. Für das Hauptmaximum* der Intensität der Fläche $(h\,0\,0)$ $[(h'\,h'\,0) = \left(\frac{h}{2}\,\frac{h}{2}\,0\right)$ in dem von uns gewählten Koordinatensystem] ergibt sich

$$S^2 = [(1-p_1) J_0(a_1 2\pi h') + p_1]^2 4 M_1^2 \cdot [(1-p_2) J_0(a_2 2\pi h') + p_2] 4 M_2^2 \cdot 4 M_3^2. \quad (3)$$

$p_1 = \frac{M_1 - 1}{M_1}$ bzw. $p_2 = \frac{M_2 - 1}{M_2}$ ist der Bruchteil des ungestörten Gitters. Für p_1 und $p_2 = 1$ erhalten wir den bekannten Ausdruck für das Intensitätsmaximum eines Gitterblocks, der in den drei Koordinatenrichtungen $2M_1$ bzw. $2M_2$ und $2M_3$ Atome enthält:

$$S^2 = 64 M_1^2 M_2^2 M_3^2.$$

Für unsere Zwecke haben wir $M_1 = M_2$ gesetzt. Ebenso sei $p_1 = p_2$, d. h. kommt in der $[110]$-Richtung z. B. auf 99 Ebenen eine gestörte Gleitebene ($p = 0{,}99$), so soll dasselbe für die $1\bar{1}0$-Richtung gelten. Für S^2 bekommt man schließlich

$$\underline{S^2 = 64 M_1^4 M_3^2 [(1-p) J_0(a\,2\pi h') + p]^4.} \quad (4)$$

---

* Für das Hauptmaximum ist $A_1 = 2\pi h_1$. Die Nebenmaxima für $A_1 = 2\pi h_1 + \frac{2\pi}{r} h_1$ sind bei $p \cong 1$, was in unserem Fall zutrifft, weniger als $0{,}1\,‰$ des Hauptmaximums und daher vernachlässigt.

J_0 ist die Besselsche Zylinderfunktion nullter Ordnung mit dem Argument $a\,2\pi h'$, deren Werte aus den Funktionentafeln von E. Jahnke und F. Emde entnommen werden können.

Vor dem Vergleich mit den experimentellen Kurven soll diese Formel kurz diskutiert werden. Die Abhängigkeit der Intensität von dem Prozentsatz der verschobenen Atome ist nach Fig. 11 für eine Ordnung einfach linear.

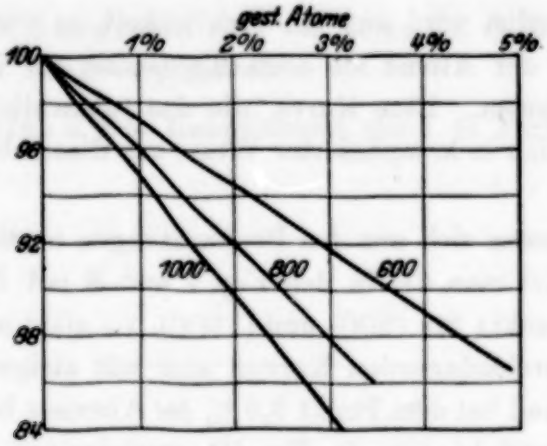


Fig. 11. Abnahme der Intensität in Abhängigkeit von der Zahl der verschobenen Atome (theoretisch).

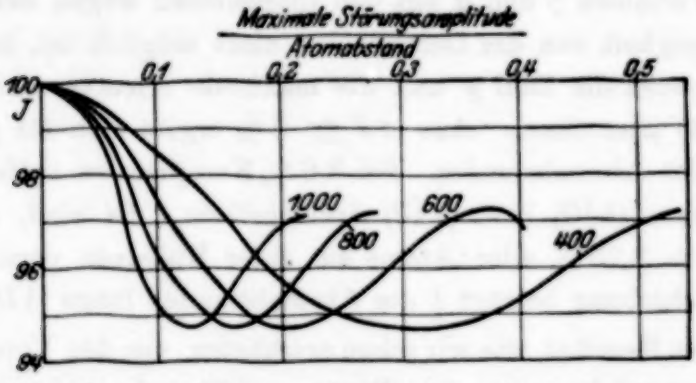


Fig. 12. Abhängigkeit der Intensität von der Maximalamplitude der Atomverschiebungen.

Die Abhängigkeit der Intensität der verschiedenen Ordnungen von der maximalen Störungsamplitude a für einen festen Prozentsatz verschobener Atome (2 %) ist in Fig. 1 dargestellt. Ihr Verlauf kann qualitativ leicht eingesehen werden. Die 10. Ordnung z. B. nimmt bei zunehmender Amplitude zunächst ab, bis $a = 0{,}12$ Atomabstand. Dieser Wert entspricht ungefähr $\frac{1}{10}$ der Gitterkonstante d*. Die Atome, die genau bei $\frac{1}{10}\,d$ liegen,

* Er liegt darüber, weil neben den Atomen mit der maximalen Amplitude $\frac{1}{17}\,d$ sehr viele mit kleineren Amplituden vorkommen.

wirken in der 10. Ordnung maximal den unverschobenen entgegen. Wird die Amplitude dagegen größer, so muß die Intensität von 1000 bis zu einem gewissen Grade wieder zunehmen, da die Atome, die in $\frac{1}{10}\,d$ liegen, die 10. Ordnung wieder verstärken. Der alte Wert der Intensität wird nicht erreicht, da ein Teil der Atome wegen des gewählten Verteilungsgesetzes auch außerhalb dieser Ebenen liegt. Entsprechend ist die Intensitätsschwankung in den niedrigeren Ordnungen.

Die Deformation wird nun in Wirklichkeit so vor sich gehen, daß sowohl die Zahl der Atome als auch die Größe der Störungsamplitude gleichzeitig zunehmen. Eine Kurve, die den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, wird sich in komplizierter Weise aus diesen beiden Grundtypen zusammensetzen.

Trotzdem lassen sich aus den Beobachtungen bereits einige Schlüsse ziehen. Betrachtet man die in den Fig. 7 und 8 mit Fehlergrenzen eingetragenen Meßpunkte für (800) und (1000), so sieht man, daß die durch die Punkte hindurchzulegenden Kurven sich mit steigender Deformation einander nähern und bei dem Punkt 3,6 % der Abszisse beinahe zusammenfallen. Dies entspricht dem in Fig. 12 gezeichneten Schnittpunkt der Kurven für (800) und (1000). Während im allgemeinen die Bestimmung der beiden Variablen p und a aus den Intensitäten wegen der Unkenntnis ihrer Abhängigkeit von der Deformation nicht möglich ist, kann man für den Schnittpunkt die Zahl p und die maximale Atomverschiebung a aus Gleichung (4) ausrechnen. Aus $\Delta J \cong 8\,\%$ ergibt sich für p 1,5 % und für $a = \frac{1}{8}$ des Atomabstandes. Bei 3,6 % Kompression entfallen also auf 200 Netzebenen (110) bzw. $(1\bar{1}0)$ drei gestörte. Es sind, mit anderen Worten, $p^2 = 2{,}25\,\%$ aller Atome aus ihrer Ruhelage verschoben. Die Maximalverschiebung beträgt $\frac{1}{8}$ des Atomabstandes längs [110] und $[1\bar{1}0]$.

Da dieses Resultat, wie wir schon erwähnten, von den Voraussetzungen über das Zustandekommen der Störung nicht sehr abhängt und auch durch die Wahl eines anderen Verteilungsgesetzes keine wesentliche Änderung erfahren kann, erscheint es möglich, auch über die energetischen Verhältnisse des deformierten Gitters bestimmtere Aussagen zu machen, die der experimentellen Prüfung zugänglich sind. Das zum Vergleich in Betracht kommende bisher vorliegende experimentelle Material, z. B. die Bestimmung der Unterschiede der Lösungswärmen für geglühte und kaltbearbeitete Metalle durch Smith* und Taylor**, enthält leider keine

* C. J. Smith, Proc. Roy. Soc. (A) **125**, 621, 1929.
** G. J. Taylor und W. S. Farren, ebenda (A) **107**, 422, 1925.

Angaben über den Grad der Bearbeitung. Eine Überschlagsrechnung der Gitterenergie ergibt außerdem, daß die in unserem Falle zu erwartenden Energieänderungen unter 1% liegen, die experimentell nicht nachweisbar sind.

Die Untersuchung wird an Metallkristallen fortgeführt. Vor allem soll versucht werden, auch Richtungsverteilung der Atomverschiebungen in den Gleitebenen festzustellen.

Für wertvolle Anregungen sind wir Herrn Dr. G. Masing und Herrn Dr. E. Schmid zu Dank verpflichtet.

Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaborat. der I. G. Farbenindustrie A. G.

Intensitätsmessungen der diffusen Röntgenstrahlung bei gestörten KCl-Kristallen.

Von **Rudolf Brill** in Oppau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1930.)

Es wird eine Apparatur zur Intensitätsmessung von Röntgenstrahlen mittels des Geigerschen Spitzenzählers beschrieben. Die damit ausgeführten Messungen ergeben eine Zunahme der Intensität der diffus gestreuten Strahlung bei der Deformation der Kristalle.

Die vorstehende Arbeit von Hengstenberg und Mark befaßt sich mit dem röntgenographischen Nachweis von Deformationsstrukturen, der einerseits durch quantitative Bestimmung der Intensitätsverhältnisse der höheren Ordnungen ein und derselben Reflexion, andererseits durch Bestimmung der Intensität der diffusen Streustrahlung gelingt. Messungen der ersten Art sind in der erwähnten Arbeit ausgeführt worden; vorläufige Messungen der zweiten Art sollen nachstehend beschrieben werden.

Bei Intensitätsmessungen an der diffusen Streustrahlung ist die Bremsstrahlung störend. Es war daher notwendig, mit monochromatischem Röntgenlicht zu arbeiten, das durch Ausblendung der Kupfer-$K_{\alpha\,1,\,2}$-Wellenlänge aus einem mittels Calcits entworfenen Spektrum erhalten wurde. Die hierdurch bedingten Intensitätsverluste und die an sich schwache diffuse Streustrahlung ließen es angebracht erscheinen, sich zur quantitativen Messung der Intensitäten eines möglichst empfindlichen Instruments zu bedienen. Die übliche Ionisationskammer wurde daher durch einen Spitzenzähler nach Geiger ersetzt.

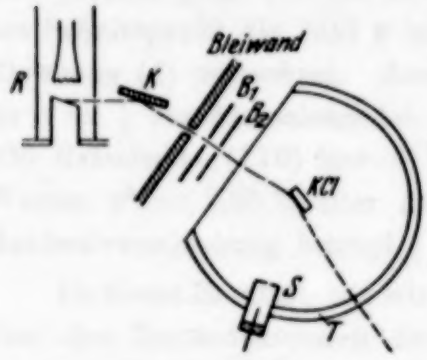


Fig. 1.

In den Fig. 1 und 2 ist die Apparatur schematisch dargestellt. Als Röntgenstrahlenquelle wurde ein von Seemann, Freiburg i. Br., bezogenes Philippsrohr (R, Fig. 1) mit Cu-Antikathode verwendet, das eine sehr intensive Strahlung liefert. Diese wurde an einem Kalkspatkristall (K) monochromatisiert und durch eine dicke Bleiwand geleitet, die den Raum, in dem sich das Röntgenrohr befand, vom Meßraum trennte. Aus der Strahlung wurde das CuK_α-Dublett mittels zweier Blenden B_1 und B_2 ausgeblendet. Die ausgeblendete Strahlung fiel auf einen drehbar aufgestellten KCl-

Kristall, der unter dem Reflexionswinkel der Würfelebene stand. Um die Drehachse des Kristalls war auch die Geigerkammer (Spitzenzähler S) drehbar. Die Stellungen der Kammer und des Kristalls konnten an einem Teilkreis T abgelesen werden.

Die Erzeugung der zum Betrieb des Spitzenzählers bei Atmosphärendruck nötigen Spannung von 1500 bis 2000 Volt wurde mittels eines Wechselstromtransformators T (Fig. 2) vorgenommen. Die Primärspannung war mit einer Potentiometerschaltung regulierbar. Sekundärseitig wurde der Strom mit dem Ventilrohr V_1 gleichgerichtet. Der Kondensator C mit einer Kapazität von 0,5 Mikrofarad diente zur Konstanthaltung der

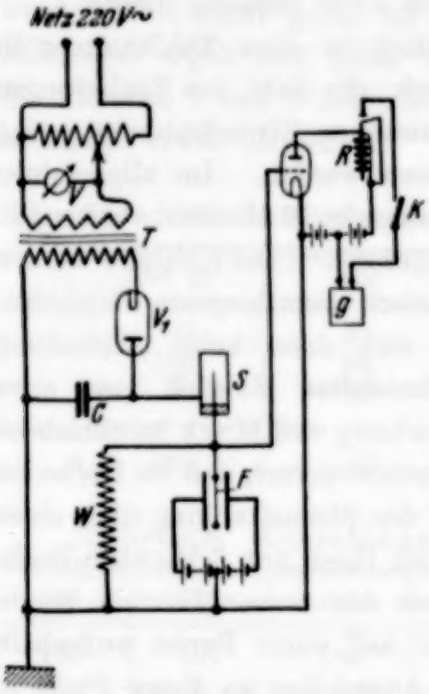


Fig. 2.

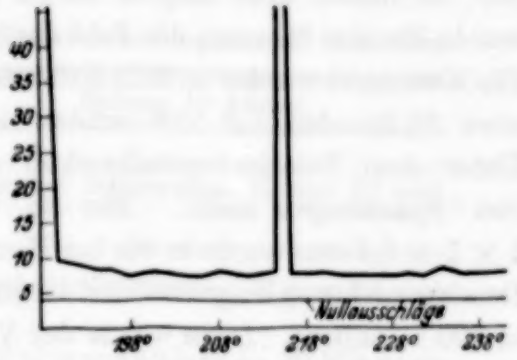


Fig. 3.
Winkelabhängigkeit der Streustrahlung bei einem deformierten Kristall. Bei 215° liegt die Reflexion $<200>$, bei $<190°$ liegt der Primärstrahl.

Spannung und war völlig ausreichend, weil einerseits die vom Spitzenzähler verbrauchten Ströme sehr schwach sind, andererseits bei der gewählten Schaltung (Spitze positiv) geringe Schwankungen der Spannung keinen Einfluß besitzen. Das Gehäuse des Spitzenzählers (S) war isoliert am Spektrometer befestigt und negativ aufgeladen. Die Spitze bestand aus einem Platindraht von 0,1 mm Durchmesser, der vorn zu einer kleinen Kugel zusammengeschmolzen war. Die Isolation zwischen Spitze und Gehäuse bestand aus Bernstein. Vorn war der Zähler durch eine dünne Aluminiumfolie verschlossen, vor der sich noch eine verstellbare Schlitzblende aus Hartblei befand. Die Spitze war mit dem Faden F eines Saitenelektrometers verbunden und über einen hohen Widerstand W von etwa

10^8 Ω geerdet. Die Entladungen konnten so im Elektrometer direkt beobachtet und gezählt werden. Außerdem war eine Hilfsvorrichtung vorhanden, die eine automatische Zählung gestattete. Zu diesem Zwecke war die Spitze noch mit dem Gitter eines Verstärkerrohres verbunden. Das Verstärkerrohr wurde so betrieben, daß der Anodenstrom auf Null sank, wenn eine Entladung durch den Spitzenzähler ging. Ein durch ein Relais R gesteuerter Stromkreis wurde dann geschlossen und so ein Telephongesprächszähler G betrieben, an dem die Zahl der Anschläge direkt abgelesen werden konnte. In dem Gesprächszähler-Stromkreis befand sich außerdem ein Stromschlüssel K, der zum Ein- und Ausschalten des Gesprächszählers bei Beginn und am Schluß einer Messung diente.

Die Entladungen folgen sich bekanntlich in einer Zählkammer in recht unregelmäßiger Folge. Da aber auch die Zahl der Entladungen in der Zeiteinheit bei der Messung der schwachen Streustrahlung gering war, so mußte über längere Zeiten gemessen werden. Im allgemeinen wurde für eine Messung die Zahl der Ausschläge in 20 Minuten verwendet. Die Messungen wurden an KCl-Kristallen ausgeführt*. Die Kristalle wurden etwa 10 Stunden auf 500° erhitzt und danach ganz langsam abgekühlt. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigte sich dann keine Andeutung von Spannungen mehr. Ein so vorbehandelter Kristall von etwa $1 \times 1 \times 0{,}4$ ccm wurde in die bei Hengstenberg und Mark beschriebene Druckvorrichtung eingesetzt und sorgfältig justiert derart, daß die Reflexion $< 200 >$ auftrat. Dann wurde der Verlauf der Streustrahlung über einen großen Winkelbereich gemessen, wobei sich an Hand von 3 Minuten-Beobachtungen Konstanz der Streustrahlung über den ganzen Bereich ergab. Es wurde nun der Spitzenzähler irgendwo auf einen Punkt außerhalb der Reflexion eingestellt und die Zahl der Ausschläge an dieser Stelle in 20 Minuten-Beobachtungen gemessen. Darauf wurde der Kristall durch Zusammendrücken deformiert und an der gleichen Stelle wiederum in gleicher Weise die Intensität der Streustrahlung gemessen. Die nachstehende Tabelle zeigt das Resultat einer solchen Messung.

Wie man aus der Tabelle ersieht, sind die Ausschläge hinreichend konstant. Die Zahl der Ausschläge ist aber so gering, daß erst nach längeren Beobachtungszeiten Unterschiede erkennbar werden. Nach 20 Minuten Beobachtungszeit tritt aber der Deformationseffekt ganz deutlich hervor. Die Zahl der spontanen Ausschläge betrug etwa 80 in 20 Minuten. Um festzustellen, ob nach der Deformation eine Winkelabhängigkeit der Streu-

* Es waren das Kristalle gleicher Herkunft wie die bei den Messungen von Hengstenberg und Mark verwandten.

Tabelle 1. Zahl der Ausschläge.

5	10	15	20	Beobachtungszeit in Min.
32	63	94	123	Streustrahlung ohne Deformation; Länge des Kristalls in der Druckrichtung 9,8 mm
33	65	96	125	
35	66	98	123	
35	74	112	152	Streustrahlung nach der Deformation; Länge des Kristalls in der Druckrichtung 9,7 mm
34	73	109	147	

strahlung vorhanden sei, wurde nochmals in 3 Minuten-Beobachtungen über einen größeren Winkelbereich gemessen. Eine Winkelabhängigkeit wurde dabei nicht gefunden (vgl. Fig. 3). Auch bei 20 Minuten-Beobachtungen ergab sich keine Winkelabhängigkeit der Streustrahlung, wie die Tabellen 2 und 3 erkennen lassen. (Der Wert 197 in Tabelle 3 fällt allerdings etwas heraus.)

Tabelle 2. Ausschläge des Spitzenzählers in 20 Minuten.

220° 30′	210°	Stellung des Zählers
93	97	Vor der Deformation. (Länge 9,7 mm)
100	96	
95	92	
109	107	Nach der Deformation. (Länge 9,6 mm)

Tabelle 3. Ausschläge des Spitzenzählers in 20 Minuten.

200°	208°	222°	230°	Stellung des Zählers
166	167	169	168	Vor der Deformation. (Länge 9,8 mm)
185	197	185	184	Nach der Deformation. (Länge 9,7 mm)

Außer den hier zahlenmäßig belegten Messungen wurden noch mehrere andere mit dem gleichen Resultat ausgeführt, so daß der Effekt rein qualitativ gesichert ist. Über die Fortsetzung der Versuche soll später berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. H. Mark danke ich herzlichst für seine Ratschläge und sein lebhaftes Interesse an dieser Arbeit.

Ludwigshafen a. Rh., Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie A. G., den 20. Februar 1930.

Über das Wasserstoffmolekülion*.

Von **Eduard Teller** in Leipzig.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1930).

Es werden die angeregten Zustände des Wasserstoffmolekülions, welche bei Auseinanderführung der Kerne in ein Proton und in ein Wasserstoffatom im Grundzustand oder im ersten angeregten Zustand zerfallen, durch direkte Verfahren berechnet. Nur der $3d\sigma$-Zustand ist stabil. Seine Dissoziationsenergie beträgt 1,35 Volt, sein Gleichgewichtsabstand 4,5 Å. Es wird gezeigt, daß das Wasserstoffmolekülion kein Bandenspektrum im kurzwelligen Ultraviolett hat.

Das Wasserstoffmolekülion besteht aus zwei Protonen und einem Elektron. Es ist nach dem Wasserstoffatom das einfachste Problem, welches der quantenmechanischen Behandlung zugänglich ist. Nach der Quantentheorie ist es von Pauli** und Niessen*** behandelt worden. Quantenmechanisch hat Burrau**** den Grundzustand berechnet und für die Dissoziationsarbeit (im Einklang mit dem experimentell durch Elektronenstoß gemessenen Wert) den Wert 2,75 Volt gefunden†. Für den Gleichgewichtsabstand der Kerne fand er 1,05 Å. Er forderte dabei (als Randbedingung), daß die Wellenfunktion überall endlich bleiben soll. In späteren Arbeiten glaubte dann A. H. Wilson†† zeigen zu können, daß die von Burrau geforderten Grenzbedingungen nicht erfüllbar sind. In der Tat benutzte Burrau in seiner Arbeit eine semikonvergente Reihe. Man kann aber ohne große Mühe zeigen, daß die Burrauschen Rechnungen durchaus richtig sind. Andererseits enthalten die Arbeiten von Wilson eine Menge von Anregungen, wie man die Berechnung des Wasserstoffmolekülions einfacher durchführen könnte. Es erhob sich also als nächste Aufgabe, die angeregten Zustände des Wasserstoffmolekülions mit Hilfe dieser verbesserten Methoden in Angriff zu nehmen. Guillemin und Zener††† berechneten den Grundzustand mit Hilfe des Variationsverfahrens und kamen mit einfachen Näherungsfunktionen zu Ergebnissen, die mit den Burrauschen in sehr guter Übereinstimmung sind. Morse

* Leipziger Dissertation.

** W. Pauli, Ann. d. Phys. **68**, 177, 1922.

*** K. F. Niessen, Dissertation Utrecht 1922.

**** Ø. Burrau, K. Danske Vid. Selskab. **7**, Nr. 14, 1927.

† Ø. Burrau gibt den Wert 2,6 Volt an, da er noch die Nullpunktsenergie des Oszillationsquants berücksichtigt.

†† A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. **118**, 617 und 635, 1928.

††† V.. Guillemin und C. Zener, Proc. Nat. Acad. **15**, 314, 1928.

und Stueckelberg* berechneten diejenigen angeregten Zustände, welche bei Auseinanderführung in ein Proton und ein Wasserstoffatom zerfallen, welches sich im Grundzustand oder im ersten angeregten Zustand befindet. Sie benutzten hierbei ein Störungsverfahren. Sie gingen einerseits vom Wasserstoffatom aus und setzten als Störung das elektrische Feld eines entfernten Protons an. Dabei erhalten sie richtige Werte für große Kernabstände. Andererseits gingen sie von einem He^+-Ion aus und führten als Störung ein Quadrupol ein. (Eine zweifach negative Ladung an der Stelle des ursprünglichen Kernes und zwei einfach positive Ladungen in kleinen Abständen rechts und links davon.) Dabei bekommen sie gute Werte für kleine Kernabstände. Der Nachteil des Verfahrens ist, daß es für den interessantesten Teil, für mittlere Kernabstände, nur interpolierte Werte gibt. Die Ungenauigkeit dieses Verfahrens trat besonders dann zutage, als Lennard-Jones** durch ein wenig abgeändertes Störungsverfahren Werte erhielt, die von den Morse-Stueckelbergschen in der Größenordnung von einem Volt verschieden waren. Dabei konnte man es nicht mit Sicherheit sagen, welches der beiden Ergebnisse dem richtigen näher kommt***. Die Aufgabe blieb also bestehen, die angeregten Zustände des Wasserstoffmolekülions durch direkte Methoden zu berechnen.

Aufstellung und Separierung der Differentialgleichung. Die Schrödingersche Differentialgleichung des Wasserstoffmolekülions lautet:

$$\frac{1}{M}\Delta_{M_1}\psi+\frac{1}{M}\Delta_{M_2}\psi+\frac{1}{m}\Delta_m\psi+\frac{8\pi^2}{h^2}\left(E-\frac{e^2}{r_{12}}+\frac{e^2}{r_1}+\frac{e^2}{r_2}\right)\psi=0. \quad (1)$$

Dabei enthält Δ_{M_1} die Ableitungen nach den Koordinaten des ersten Kernes usw. r_{12} ist der Abstand der beiden Kerne, r_1 und r_2 die Abstände des Elektrons vom ersten bzw. vom zweiten Kern. Born und Oppenheimer**** haben gezeigt, daß man in erster Näherung die beiden ersten Glieder von (1) streichen, also die Kerne festhalten darf. r_{12} kommt dann in der Gleichung nur als Parameter vor, und man hat den Eigenwert E für jeden Wert dieses Parameters zu berechnen. In nächster Näherung hat man dann dieses E (als Funktion von r_{12}) als Potential

* M. Morse und E. C. G. Stueckelberg, Phys. Rev. **33**, 932, 1929.

** J. E. Lennard-Jones, Trans. Farad. Soc. **24**, 668, 1929.

*** Morse und Stueckelberg setzten als ungestörte Funktionen für große Kernabstände solche an, die von den elliptischen Koordinaten in solcher Weise abhängen, wie die Wasserstoffeigenfunktionen von den parabolischen. Lennard-Jones benutzte die symmetrisierten Wasserstoffeigenfunktionen als ungestörte Funktionen.

**** M. Born und R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927.

für die Kernschwingungen zu betrachten. Insbesondere ist der Gleichgewichtsabstand dort, wo $E\,(r_{12})$ ein Minimum hat. Führt man noch die Bezeichnung

$$E' = E - \frac{e^2}{r_{12}} \tag{2}$$

ein, so gelangen wir zu der Differentialgleichung des Zweizentrenproblems mit zwei gleichen Zentren

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E' + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2}\right)\psi = 0. \tag{3}$$

Diese Differentialgleichung läßt sich bekanntlich separieren. Führen wir neue Koordinaten ein:

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{r_{12}}, \qquad \eta = \frac{r_1 - r_2}{r_{12}}, \qquad \varphi = \text{Drehwinkel} \tag{4}$$

um die Kernverbindungsachse. Die Gleichung (3) geht dann in die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial\xi}\left\{(\xi^2 - 1)\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right\} + \frac{\partial}{\partial\eta}\left\{(1-\eta^2)\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\right\} + \left\{\frac{1}{\xi^2-1} + \frac{1}{1-\eta^2}\right\}\frac{\partial^2\psi}{d\varphi^2} + \frac{2\pi^2 m r_{12}^2}{h^2}\left\{E'(\xi^2-\eta^2) + \frac{4e^2}{r_{12}}\xi\right\}\psi = 0 \tag{5}$$

über. Macht man hier noch den folgenden Ansatz:

$$\psi = \psi(\xi)\,\psi(\eta)\,\psi(\varphi), \tag{6}$$

so bemerkt man sofort, daß

$$\psi(\varphi) = e^{i\lambda\varphi}, \qquad \lambda = 0, 1, 2\ldots, \tag{7}$$

die allgemeine Abhängigkeit von der Winkelkoordinate sein wird. Setzt man das in (5) ein, so ist die Separation sofort durchzuführen, und man erhält, indem man noch die Separationskonstante A einführt, die beiden Gleichungen für $\psi(\xi)$ und $\psi(\eta)$:

$$\frac{d}{d\xi}\left\{(\xi^2-1)\frac{d\psi(\xi)}{d\xi}\right\} - \frac{\lambda^2}{\xi^2-1}\psi(\xi) + \frac{2\pi^2 m r_{12}^2}{h^2}\left\{E'\xi^2 + \frac{4e^2}{r_{12}}\xi\right\}\psi(\xi) = -A\psi(\xi), \tag{8}$$

$$\frac{d}{d\eta}\left\{(\eta^2-1)\frac{d\psi(\eta)}{d\eta}\right\} - \frac{\lambda^2}{\eta^2-1}\psi(\eta) + \frac{2\pi^2 m r_{12}^2}{h^2}E'\eta^2\psi(\eta) = -A\psi(\eta). \tag{9}$$

Es ist zweckmäßig, hier noch die Abkürzungen

$$\frac{4\pi^2 m r_{12} e^2}{h^2} = \varepsilon, \qquad \frac{2\pi^2 m r_{12}^3}{h^2} E' = -\gamma \tag{10}$$

einzuführen. Es sei bemerkt, daß ε der in Wasserstoffradien gemessene Kernabstand ist*. Ferner gilt nach (2) und (10)

$$\frac{4\gamma}{\varepsilon^3} = -\frac{E'}{E_H}, \quad \frac{4\gamma}{\varepsilon^3} - \frac{2}{\varepsilon} = -\frac{E}{E_H}, \tag{11}$$

wo E_H die Energie des Wasserstoffatoms im Grundzustand bedeutet**. Die Gleichungen (8) und (9) nehmen dann folgende Gestalt an***:

$$(\xi^2-1)\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + 2\xi\frac{d\psi}{d\xi} + \left(A + 2\varepsilon\xi - \frac{\lambda^2}{\xi^2-1} - \gamma\xi^2\right)\psi = 0, \tag{12}$$

$$(\eta^2-1)\frac{d^2\psi}{d\eta^2} + 2\eta\frac{d\psi}{d\eta} + \left(A - \frac{\lambda^2}{\eta^2-1} - \gamma\eta^2\right)\psi = 0. \tag{13}$$

Dabei laufen, wie aus (4) abgelesen werden kann, γ zwischen $+1$ und ∞, η zwischen -1 und $+1$.

Die Randbedingungen. Die Differentialgleichungen (12) und (13) haben in den Punkten -1 und $+1$ außerwesentliche Singularitäten, in dem Punkt ∞ eine wesentliche Singularität. Die charakteristische Gleichung lautet

$$4\varrho(\varrho-1) + 4\varrho = \lambda^2, \quad \varrho = \pm\lambda/2. \tag{14}$$

Sie ist dieselbe für (12) und (13), für -1 und $+1$. Man sieht aus ihr, daß es im außerwesentlich singulären Punkt immer nur eine Lösung gibt, welche endlich bleibt. (Für $\lambda = 0$ wird ja die eine Lösung logarithmisch unendlich.) Es liegt also nahe, als Randbedingung folgendes zu fordern. Für (13): die Lösung soll in $+1$ und -1 endlich bleiben. Für (12): die Lösung soll in $+1$ endlich bleiben, und sie soll auch dann endlich bleiben, wenn ξ auf der positiven reellen Achse gegen ∞ geht****. Diese Randbedingungen sind von Burrau angenommen worden. Man überzeugt sich leicht von ihrer Richtigkeit und Erfüllbarkeit.

Ihre Richtigkeit und Erfüllbarkeit wurden von Wilson bezweifelt. Er glaubte bewiesen zu haben, daß die Randbedingungen für (12) nur durch gleichzeitige Änderung von zwei Parametern erzwingbar sind. Da er seinen Beweis bloß für

---

* Der Wasserstoffradius ist 0,532 Å.

** Dieser beträgt 13,53 Volt.

*** Wo Verwechselungen ausgeschlossen sind, lasse ich von nun an die Indizes ξ und η neben $\psi(\xi)$ und $\psi(\eta)$ weg.

**** Man gewinnt dann aus (13) eine Bedingung zwischen γ und A, aus (12) eine Bedingung zwischen γ, A und ε. Es lassen sich daher bei gegebenem Kernabstand (d. h. bei gegebenem ε) A und γ und somit die Energie berechnen.

den Grundzustand führte, wollen wir uns damit begnügen, es nur für den Grundzustand zu widerlegen und zu zeigen, daß die Randbedingungen durch passende Wahl des Parameters ε allein bei beliebigem A und γ erfüllbar sind. Wir können uns um so mehr auf den Grundzustand beschränken, als unser Beweis ohne alle Schwierigkeiten verallgemeinert werden kann.

Wir sprechen zunächst folgenden Hilfssatz aus: Wenn wir die Randbedingung für (12) in $+1$ aufrechterhalten, den ersten (willkürlichen) Koeffizienten in der Reihenentwicklung um $+1$ herum festlassen und ε um $\delta\varepsilon$ ändern, so ändert der Wert von ψ sich in einen beliebigen von $+1, -1$ und ∞ verschiedenen (also regulären Punkt) um $\delta\psi$, wo $\delta\psi$ dadurch beliebig klein gemacht werden kann, daß $\delta\varepsilon$ hinreichend klein angenommen wird. Der Beweis ergibt sich aus bekannten Sätzen der Theorie der Differentialgleichungen. Es ist dabei in Betracht zu ziehen, daß die Reihenentwicklung um $+1$ in ε gleichmäßig konvergiert.

Wir wollen nun beweisen, daß, wenn man an der Randbedingung in $+1$ festhält und γ positiv ist, ε so gewählt werden kann, daß ψ gegen 0 geht, wenn ξ auf der positiven reellen Achse gegen ∞ geht. Für das Folgende normieren wir ψ so, daß die Entwicklung um $+1$ herum mit dem Koeffizienten 1 anfängt. Wir wissen, daß es für beliebige A und γ möglich ist, ε so anzugeben, daß ψ zwischen 1 und ∞ keinen Knoten hat. Diese ε-Werte müssen eine obere Schranke besitzen. Wir wollen sie ε_0 nennen. Für ε_0 darf ψ ebenfalls keinen Knoten haben, denn dann müßte ψ auch negative Werte annehmen. Da man aber durch beliebig kleine Änderung von ε erreichen kann, daß ψ keinen Knoten hat, also zwischen 1 und ∞ immer positiv bleibt, steht das mit unserem Hilfssatz in Widerspruch. Wir behaupten nun, daß für ε_0 die ψ-Funktion die Randbedingungen erfüllt, daß also ε_0 der Eigenwert ist. Aus (12) ist nämlich leicht zu ersehen, daß, wenn γ positiv ist, ψ entweder gegen ∞ oder gegen 0 gehen muß, wenn ξ gegen ∞ geht. Diejenigen Funktionen, welche nur einen Knoten haben (wir wissen, daß es solche Funktionen gibt), müssen vor ihrem ersten Knoten einen Maximalwert haben. Da dieser Maximalwert in dem Gebiet liegen muß, wo $A + 2\varepsilon\xi - \frac{\lambda^2}{\xi^2-1} - \gamma\xi^2$ [der Faktor von ψ in (12)] positiv ist, ist in einer vorgegebenen Umgebung von ε_0 der Ort des Maximums und mithin auch der Wert des Maximums beschränkt. Diejenigen ψ-Funktionen, welche einen Knoten haben, müssen ja (nach allgemeinen Sätzen) jedenfalls vor ihrem ersten Knoten stets kleiner bleiben als die knotenlosen. Um eine Schranke zu bestimmen muß ich also nur den Maximalbetrag einer knotenlosen ψ-Funktion in dem Bereich nehmen, wo $A + 2\varepsilon\xi + \frac{\lambda^2}{\xi^2-1} - \gamma\xi^2$ positiv ist. Da nun in einer beliebig kleinen Umgebung von ε_0 auch ε-Werte liegen, für die ψ einen Knoten hat und für die also ψ kleiner bleiben muß als eine positive Schranke, führt die Annahme, daß ψ für ε_0 unendlich wird, wenn ξ gegen ∞ geht, zum Widerspruch mit dem Hilfssatz. Die Erfüllbarkeit unserer Randbedingung ist hiermit für positive γ erwiesen. Für negative γ ist zu erwarten, daß die Randbedingungen bei sonst beliebigem γ, ε und A erfüllbar sein werden. Doch dieser Fall interessiert uns hier nicht. Er führt zu den kontinuierlichen Zuständen des Wasserstoffmolekülions.

Da Wilson die Randbedingungen für (12) für unerfüllbar hält, läßt er die Randbedingung in $+1$ fallen (er beschränkt sich auf den Fall $\lambda = 0$). Man bekommt dann ohnehin nur ein logarithmisches Unendlichwerden der Wellenfunktion, die also quadratintegrierbar bleibt. Um nun überhaupt eine Bedingung in den Parametern von (12) zu bekommen, stellt er die folgende Forderung auf: $\psi(\xi)$ soll in der Form $e^{-\sqrt{\gamma}\xi} P(1/\xi)$ geschrieben werden können, wo $P(1/\xi)$ eine konvergente

Potenzreihe ist. Damit verlangt er nicht nur das Endlichbleiben von ψ, wenn man auf der positiven reellen Achse gegen ∞ geht, sondern er verlangt ein ganz bestimmtes Verhalten von ψ in der ganzen komplexen Umgebung von ∞. Dies ist physikalisch sicher bedeutungslos.

Bevor wir den allgemeinen Teil verlassen, möchten wir noch auf die Frage eingehen, was mit der Wellenfunktion geschieht, wenn man die Kerne aneinanderführt. Die Antwort erscheint trivial: sie geht in die Wellenfunktion von He^+ über, doch könnte man Bedenken haben, ob nicht bei Annäherung der beiden singulären Stellen der Differentialgleichung (3) etwas Besonderes geschieht. Diese Bedenken werden aber sofort aufgehoben, wenn man an die separierte Form (12) und (13) denkt. In diesen Gleichungen bleiben ja die singulären Stellen fest. Alles was geschieht, ist, daß ε gegen 0 geht, was ja nur eine stetige Änderung in ψ hervorruft. ξ, η und φ gehen dabei in $2r/r_{12}$, $\cos\vartheta$ und φ über. Daß man nicht r, sondern $2r/r_{12}$ erhält, wirkt nicht störend, da man beim Grenzübergang statt ξ die Koordinate $\frac{1}{2}\varepsilon\xi = u$ verwenden kann*. Daß die Eigenfunktion bei Auseinanderführen der Kerne in die Eigenfunktion von einem Wasserstoffatom in dem Felde eines entfernten Protons übergeht, ist ohne weiteres klar.

Die Rechenmethoden. Wir gehen nun dazu über, die Methoden zu besprechen. Dabei wird auch die Frage nach der Berechtigung der Burrauschen semikonvergenten Entwicklung besprochen werden.

Von den Gleichungen (12) und (13) läßt sich (13):

$$(\eta^2-1)\frac{d^2\psi}{d\eta^2}+2\eta\frac{d\psi}{d\eta}+\left(A-\frac{\lambda^2}{\eta^2-1}-\gamma\eta^2\right)\psi=0,$$

ziemlich leicht erledigen. Die Methode** ist die folgende: (13) ist in η gerade. Folglich müssen die Eigenfunktionen in η gerade oder ungerade sein. Es liegt also nahe, zu versuchen, die Randbedingungen für (13) in folgender Gestalt auszusprechen: Man entwickle ψ in eine (gerade oder ungerade) Potenzreihe um $\eta=0$ herum, und man versuche zu erreichen, daß die Potenzreihe in $+1$ (und daher auch in -1) konvergiert. Dies wird man nun nicht immer erreichen können (z. B. nicht,

---

* Man sieht leicht, daß dann für $\varepsilon\to 0$ (12) in

$$u^2\frac{d^2\psi}{du^2}+2u\frac{d\psi}{du}+\left(A+4u-\frac{4\gamma}{\varepsilon^2}u^2\right)\psi=0$$

übergeht, was die radikale Schrödingergleichung von He^+ ist.

** Die Methode ist von Wilson l. c. angegeben worden.

wenn $\lambda = 1$ ist). Um es zu ermöglichen, müssen wir noch den Faktor $(\eta^2 - 1)^{\frac{\lambda}{2}}$ von $\psi(\eta)$ abspalten. Wir setzen also

$$\psi(\eta) = (\eta^2 - 1)^{\frac{\lambda}{2}} f(\eta). \tag{15}$$

Die Differentialgleichung für $f(\eta)$ lautet dann

$$(\eta^2 - 1) f''(\eta) + 2(\lambda + 1)\eta f'(\eta) + [A + \lambda(\lambda + 1) - \gamma\eta^2] f(\eta) = 0. \tag{16}$$

Die charakteristische Gleichung lautet nun

$$2\varrho(\varrho - 1) + 2(\lambda + 1)\varrho = 0, \qquad \varrho_1 = 0, \qquad \varrho_2 = -\lambda. \tag{17}$$

Man sieht also, daß die Lösung von (16) sich in den Punkten -1 und $+1$ regulär verhalten muß, sofern die Randbedingungen in -1 und $+1$ erfüllt sind ($\varrho_1 = 0$). Da $f(\eta)$ auch sonst nirgends in der komplexen Ebene eine Singularität haben darf, muß nun ihre Potenzreihenentwicklung unbeschränkt konvergieren. Aus dieser Forderung ist A bei gegebenem γ (oder γ bei gegebenem A) zu bestimmen. Wir können sie noch in eine bequemere Form kleiden. Betrachten wir zunächst die Lösungen, die in η gerade sind. Ihre Potenzreihenentwicklung lautet:

$$a_0 + a_2\eta^2 + a_4\eta^4 + a_6\eta^6 + \cdots \tag{18}$$

Setzen wir das in (16) ein, so bekommen wir die Rekursionsformeln

$$\begin{aligned}(\nu + 2)(\nu + 1)\, a_{\nu+2} \\ = [\nu(\nu - 1) + 2(\lambda + 1)\nu + A + \lambda(\lambda + 1)]\, a_\nu - \gamma a_{\nu-2}.\end{aligned} \tag{19}$$

Indem wir mit a_ν durchdividieren und für $\frac{a_{\nu+2}}{a_\nu}$ die Bezeichnung b_ν einführen:

$$(\nu + 2)(\nu + 1)\, b_\nu = [\nu(\nu + 1) + 2\lambda\nu + A + \lambda(\lambda + 1)] - \frac{\gamma}{b_{\nu-2}}, \tag{20}$$

oder nach $b_{\nu-2}$ aufgelöst

$$\begin{aligned} b_{\nu-2} &= \frac{\gamma}{(\nu + \lambda)(\nu + \lambda + 1) + A - (\nu + 2)(\nu + 1)\, b_\nu} \\ &= \frac{\gamma/(\nu + \lambda)(\nu + \lambda + 1)}{1 + \dfrac{A}{(\nu + \lambda)(\nu + \lambda + 1)} - \dfrac{(\nu + 2)(\nu + 1)\, b_\nu}{(\nu + \lambda)(\nu + \lambda + 1)}}. \end{aligned} \tag{21}$$

Andererseits bekommen wir aus (16)

$$b_0 = \frac{A + \lambda(\lambda + 1)}{2}. \tag{22}$$

Nun haben wir aber gesehen, daß die Potenzreihe unbeschränkt konvergiert. Daraus folgt, daß es unter den Zahlen (b_ν) solche geben muß, welche

kleiner sind als irgendeine vorgegebene Zahl. Drücken wir nun mit Hilfe von (21) b_0 durch b_2, b_2 durch b_4 usw. aus, so folgt aus der eben gemachten Bemerkung, daß die Beziehung

$$\frac{A+\lambda(\lambda+1)}{2} = b_0 = \cfrac{\gamma/(\lambda+2)(\lambda+3)}{1+\dfrac{A}{(\lambda+2)(\lambda+3)} - \cfrac{3\cdot 4\,\gamma/(\lambda+2)(\lambda+3)(\lambda+4)(\lambda+5)}{1+\dfrac{A}{(\lambda+4)(\lambda+5)} - \cfrac{5\cdot 6\gamma(\lambda+4)(\lambda+5)(\lambda+6)(\lambda+7)}{1+\dfrac{A}{(\lambda+6)(\lambda+7)} - \cdots}}} \tag{23}$$

bestehen muß, falls der rechts stehende Kettenbruch konvergiert, dies ist aber, wie man leicht einsieht, für jeden Wert von γ und A der Fall, wenn kein Nenner verschwindet. Letzteres kann aber nur bei den ersten Gliedern geschehen, da ja die Nenner sich später dem Wert 1 nähern müssen*. Die Beziehung (23) ist eine Bedingung, der die Parameter A und γ genügen müssen. Es interessieren uns nur diejenigen Fälle, wo γ positiv ist. Geht γ gegen 0, so sieht man aus (23), daß A gegen einen der folgenden Werte gehen muß: $-\lambda(\lambda+1)$, $-(\lambda+2)(\lambda+3)$, $-(\lambda+4)(\lambda+5)$ usw. Bei gegebenem γ muß zum höchsten A-Wert die knotenlose Lösung $\psi(\eta)$ von (13) gehören. Zum nächst tieferen A diejenige mit zwei Knoten** usw.

Wir müssen also bei gegebenem γ diejenigen A aufsuchen, welche (23) befriedigen und für $\gamma \to 0$ gegen $\lambda(\lambda+1)$, $(\lambda+1)(\lambda+3)$ usw. gehen. Sie werden der Reihe nach zu der Eigenfunktion ohne Knoten, mit zwei Knoten usw. gehören***.

---

* Der Fall, wo ein Nenner verschwindet, bietet übrigens keine Schwierigkeiten. Man kann leicht einsehen, daß dies nur geschehen kann, wenn ein a_ν der Potenzreihenentwicklung verschwindet. Es wird nämlich in diesem Fall $b_\nu = \infty$, woraus aber (gemäß der Definition von b_ν) $a_\nu = 0$ folgt. Aus (19) folgt dann (für $\gamma \neq 0$), daß $a_{\nu-2} \neq 0$ ist. Daraus schließen wir $b_{\nu-2} = 0$. Das heißt aber, daß wir für den Bruch, dessen Nenner verschwindet, ∞, für den nächsten Bruch 0 setzen müssen, und daß für den so errechneten Wert des Kettenbruches die Beziehung (23) gelten muß.

** Wir betrachten gerade Funktionen, folglich muß auch die Zahl der Knoten gerade sein.

*** Diese Zuordnung ist gültig, weil (23) die notwendige und hinreichende Bedingung für die unbeschränkte Konvergenz unserer Potenzreihe und daher für die Gültigkeit unserer Randbedingung ist. Zufolge (23) ist zwar A eine unendlich vieldeutige Funktion von γ, doch dürfen die Verzweigungspunkte nicht auf der reellen Achse liegen, da das ja ein Zusammenrücken von zwei

Um die Eigenwerte zu erhalten, welche zu den Eigenfunktionen mit 1, 3, 5 usw. Knoten gehören, müssen wir die Reihenentwicklung der ungeraden Funktionen $f(\eta)$ betrachten. Aus (16) bekommen wir dann

$$b_1 = \frac{A + (\lambda+1)(\lambda+2)}{6}. \tag{24}$$

Es folgt aus (21)

$$\frac{A + (\lambda+1)(\lambda+2)}{6} = b_1 = \cfrac{\gamma/(\lambda+3)(\lambda+4)}{1 + \cfrac{A}{(\lambda+3)(\lambda+4)} - \cfrac{4\cdot 5\,\gamma/(\lambda+3)(\lambda+4)(\lambda+5)(\lambda+6)}{1 + \cfrac{A}{(\lambda+5)(\lambda+6)} - \cfrac{6\cdot 7\gamma/(\lambda+5)(\lambda+6)(\lambda+7)(\lambda+8)}{1 + \cfrac{A}{(\lambda+7)(\lambda+8)} - \cdots}}} \tag{25}$$

Zu den Eigenfunktionen mit 1, 3, 5 usw. Knoten werden also bei vorgegebenem γ A-Werte gehören, die (25) befriedigen und für $\gamma \to 0$ sich den Werten $-(\lambda+1)(\lambda+2)$, $-(\lambda+3)(\lambda+4)$, $-(\lambda+5)(\lambda+6)$ usw. nähern. Wir sehen also, daß wir zur Bestimmung der Eigenwerte von (13) nur (23) und (25) aufzulösen haben, was, verglichen mit der Methode der Potenzreihenentwicklung, den Vorzug größerer Übersichtlichkeit hat, indem man immer leicht sagen kann, wie groß noch der mögliche Fehler ist.

Wir wollen uns nun der Gleichung (12):

$$(\xi^2-1)\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + 2\xi\frac{d\psi}{d\xi} + \left(A + 2\varepsilon\xi - \frac{\lambda^2}{\xi^2-1} - \gamma\xi^2\right)\psi = 0,$$

zuwenden. Die Randbedingungen lauteten Endlichbleiben, wenn man auf der positiven reellen Achse gegen ∞ geht, und reguläres Verhalten in $+1$. Die Schwierigkeit dieses Problems gegenüber (13) ist die, daß hier eine Randbedingung im wesentlich singulären Punkt ∞ gegeben ist. Burrau half sich in der folgenden Weise über sie hinweg: Er ging durch die Substitution

$$\frac{\lambda\xi}{\xi^2-1} - \frac{\psi'(\xi)}{\psi(\xi)} = z(\xi) \tag{26}$$

Eigenwerten von (13) bedeuten würde. Wir können also mit der Zuordnung der Lösungen von (23) zu den Eigenfunktionen von (13) nicht in Schwierigkeiten geraten.

zur Riccatischen Differentialgleichung über*:

$$z' = z^2 - \frac{\gamma\xi^2 - 2[\varepsilon - (\lambda+1)\varepsilon]\xi - [A + \lambda(\lambda+1)]}{\xi^2 - 1}, \qquad (27)$$

wobei die Randbedingungen nun folgende sind: 1. reguläres Verhalten in $\xi = 1$ und 2. $z(\xi)$ darf nicht beständig negativ werden für reelle $\xi > \xi_0$, wo ξ_0 irgendeine vorgegebene Zahl ist. Gleichung (27) kann in der Umgebung von $\xi = +1$ durch numerische Integration gelöst werden**. Nun müssen wir noch die Lösung von (27) suchen, welche die zweite Randbedingung befriedigt, und dann die Parameter so einrichten, daß die beiden Lösungen sich aneinanderschließen. Zu diesem Zweck entwickelt Burrau z in eine Potenzreihe von $\frac{1}{\xi}$. z muß dann für $\xi = \infty$ den Wert $\pm\sqrt{\gamma}$ annehmen. Gemäß der zweiten Randbedingung haben wir das positive Vorzeichen zu nehmen. Die numerische Lösung von (27) wird für den Grundzustand von Burrau ohne weitere Schwierigkeiten durchgeführt.

Zu diesem Verfahren ist zu bemerken, daß es zunächst unberechtigt erscheinen könnte. $\xi = \infty$ ist für z eine wesentlich singuläre Stelle, und die Potenzreihe in $\frac{1}{\xi}$ divergiert. Man kann aber das Verfahren leicht rechtfertigen, indem man zeigt, daß die Potenzreihe in $\frac{1}{\xi}$ semikonvergent ist.

Brechen wir nämlich die Potenzreihenentwicklung nach der ν-ten Potenz ab, dann haben wir ein Polynom ν-ten Grades in $\frac{1}{\xi}$, das wir $Q_\nu\left(\frac{1}{\xi}\right)$ nennen wollen. $Q_\nu\left(\frac{1}{\xi}\right)$ ist eine exakte Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{d}{d\xi}Q_\nu\left(\frac{1}{\xi}\right) = Q_\nu^2\left(\frac{1}{\xi}\right) - \frac{\xi^2\gamma - 2\left[\varepsilon - (\lambda+1)Q_\nu\left(\frac{1}{\xi}\right)\right]\xi - [A + \lambda(\lambda+1)] - P_\nu\left(\frac{1}{\xi}\right)}{\xi^2 - 1}, \qquad (28)$$

wo $P_\nu\left(\frac{1}{\xi}\right)$ ein Polynom in $\frac{1}{\xi}$ ist***. Wir müßten nun $P_\nu\left(\frac{1}{\xi}\right)$ in dem Gebiet abschätzen, in dem wir die semikonvergente Reihe verwenden wollen. Dies allgemein

* Da Burrau nur den Grundzustand behandelt, wo $\lambda = 0$ ist, fällt bei ihm in (26) links das erste Glied fort. Es muß eingeführt werden, um das Unendlichwerden von z für $\lambda \neq 0$, $\xi = +1$ zu vermeiden. Es entspricht der Abspaltung des Faktors $(\xi^2 - 1)^{\frac{\lambda}{2}}$ von $\psi(\xi)$.

** Wenn $\psi(\xi)$ einen Knoten hat, so wird an dieser Stelle $z(\xi)$ unendlich. In diesem Falle muß man zur Gleichung (12) zurückgreifen und diese numerisch oder durch Potenzreihenentwicklung über die Nullstelle hinwegintegrieren.

*** Der Grad von $P_\nu\left(\frac{1}{\xi}\right)$ ist 2ν. Die niedrigste Potenz in $P_\nu\left(\frac{1}{\xi}\right)$ ist $\nu - 1$.

durchzuführen, erscheint zu umständlich. Man wird aber erwarten, daß $P_\nu\left(\frac{1}{\xi}\right)$ von derselben Größenordnung sein wird wie

$$\left[Q_{2\nu}\left(\frac{1}{\xi}\right) - Q_\nu\left(\frac{1}{\xi}\right)\right](\xi^2 - 1).$$

In den konkreten Fällen läßt sich $P_\nu\left(\frac{1}{\xi}\right)$ leicht hinschreiben und abschätzen. Um einen bestimmten Fall vor Augen zu haben, wollen wir bei gegebenem γ und A ε bestimmen. Bezeichnen wir den Wert von $Q_\nu\left(\frac{1}{\xi}\right)$, $P_\nu\left(\frac{1}{\xi}\right)$, $z(\xi)$* für ein gewisses $\varepsilon = \varepsilon_1$ und ein gewisses $\xi = \xi_1$ mit $Q_{\nu\varepsilon_1}\left(\frac{1}{\xi_1}\right)$, $P_{\nu\varepsilon_1}\left(\frac{1}{\xi_1}\right)$, $z_{\varepsilon_1}(\xi_1)$, so behaupte ich, daß für jedes ξ_1, für welches zwischen ξ_1 und ∞ keine Singularität von $z_{\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon}(\xi)$ liegt, die Beziehung $Q_{\nu\varepsilon_1}\left(\frac{1}{\xi_1}\right) = z_{\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon}(\xi_1)$ besteht, wo $\Delta\varepsilon$ nicht größer ist als der Maximalwert von $\frac{1}{2\xi} P_{\nu\varepsilon_1}\left(\frac{1}{\xi}\right)$ im Intervall $\xi_1 \leqq \xi < \infty$, und nicht kleiner ist als der Minimalwert derselben Funktion im selben Intervall. Der Beweis der Behauptung ist folgender: Man konstruiere die Differentialgleichung, welcher die Funktion

$$\psi_{\nu\varepsilon_1}(\xi) = e^{-\int_1^\xi Q_{\nu\varepsilon_1}\left(\frac{1}{\xi'}\right) d\xi'} (\xi^2 - 1)^{\frac{\lambda}{2}} \tag{29}$$

genügt. Sie heißt

$$(\xi^2 - 1)\frac{d^2\psi_{\nu\varepsilon_1}}{d\xi^2} + 2\xi\frac{d\psi_{\nu\varepsilon_1}}{d\xi} + \left[A + 2\varepsilon\xi - \frac{\lambda^2}{\xi^2 - 1} - \gamma\xi^2 + P_{\nu\varepsilon_1}\left(\frac{1}{\xi}\right)\right]\psi_{\nu\varepsilon_1} = 0. \tag{30}$$

Wir schreiben nun (12) für $\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon$ auf und nennen ihre Lösung** $\psi_{\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon}(\xi)$. Wir multiplizieren (12) mit $\psi_{\nu\varepsilon_1}(\xi)$, (30) mit $\psi_{\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon}\xi$, subtrahieren und integrieren von $\xi = \xi_1$ bis $\xi = \infty$.

$$(\xi^2 - 1)\left[\frac{d\psi_{\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon}}{d\xi}\psi_{\nu\varepsilon_1} - \frac{d\psi_{\nu\varepsilon_1}}{d\xi}\psi_{\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon}\right]\Bigg|_{\xi=\xi_1}^{\infty} = \int_{\xi_1}^{\infty}\left[P_{\nu\varepsilon_1}\left(\frac{1}{\xi}\right) - 2\xi\Delta\varepsilon\right]\psi_{\nu\varepsilon_1}\psi_{\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon}\, d\xi. \tag{31}$$

Da für $\xi \to \infty$ $\frac{d\psi_{\nu\varepsilon_1}}{d\xi}$, $\psi_{\nu\varepsilon_1}\frac{d\psi_{\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon}}{d\xi}$, $\psi_{\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon}$ verschwinden, ist wegen (26) und (29) das Verschwinden der linken Seite von (31) gleichbedeutend mit der Beziehung

$$z_{\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon}(\xi_1) = Q_{\nu\varepsilon_1}\left(\frac{1}{\xi_1}\right). \tag{32}$$

Da aber dann auch das rechts stehende Integral verschwinden muß und der Faktor $\psi_{\nu\varepsilon_1}\psi_{\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon}$ zwischen den Integrationsgrenzen das Vorzeichen nicht ändern darf, folgt, daß $P_{\nu\varepsilon_1}\left(\frac{1}{\xi}\right) - 2\varepsilon\Delta\varepsilon$ zwischen ξ_1 und ∞ nicht immer dasselbe Vorzeichen haben darf. Also muß $\Delta\varepsilon$ zwischen dem Maximal- und Minimalwert der Funktion

---

* $z(\xi)$ soll der Randbedingung in ∞ genügen.

** Es ist diejenige gemeint, welche für $\xi \to 0$ gegen Null geht.

$\frac{1}{2\xi} P_{\nu s_1}\left(\frac{1}{\xi}\right)$ liegen, wie oben behauptet wurde. Der Beweis läßt sich leicht auf die Parameter A und γ übertragen. Wir sehen also, daß, wenn nur $P_{\nu s_1}\left(\frac{1}{\xi}\right)$ im ganzen in Betracht kommenden Intervall genügend klein ist, die Unsicherheit in dem gesuchten Parameterwert auch klein bleibt. $P_{\nu s_1}\left(\frac{1}{\xi}\right)$ läßt sich übrigens beliebig klein machen, wenn man nur ξ_1 genügend groß wählt*. Damit ist das Burrausche Verfahren gerechtfertigt, wenn man die semikonvergente Reihe an geeigneter Stelle abbricht. Die Abschätzung von $P_{\nu s_1}\left(\frac{1}{\xi}\right)$ in der Burrauschen Rechnung zeigt, daß er die Genauigkeit seiner Rechnung nicht überschätzt hat. Es sei hier noch bemerkt, daß die Reihenentwicklung von z mit dem Gliede $\pm\sqrt{\gamma}$ anfängt, so daß schon daraus folgt, daß $\psi(\xi)$ sich für $\xi \to \infty$ benehmen muß wie $e^{\sqrt{\gamma}\xi}$ oder wie $e^{-\sqrt{\gamma}\xi}$.

Obwohl also die Burrausche Methode zur Behandlung der Gleichung (12) durchaus gerechtfertigt ist, erscheint sie doch zu mühsam, um ohne weiteres auf die angeregten Zustände übertragen werden zu können. Man muß ja (12) für verschiedene Kernabstände auflösen, und die Rechnung würde auf diesem Wege zu langwierig werden. Für gewisse Fälle ist von Wilson ein einfacheres Verfahren vorgeschlagen worden. Zu diesem Zweck setzen wir

$$\psi(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{\lambda}{2}} e^{-\sqrt{\gamma}\xi} f(\xi)^{**} \tag{33}$$

und setzen ferner

$$x = \xi - 1^{***}, \tag{34}$$

so erhalten wir aus (12)

$$\begin{aligned}&(x^2 + 2x) f''(x) + 2[(\lambda + 1)(x + 1) - \sqrt{\gamma}(x^2 + 2x)] f'(x)\\ &+ [\lambda(\lambda + 1) - \gamma + A + \{2\varepsilon - \sqrt{\gamma}(2\lambda + 2)\}(x + 1)] f(x) = 0.\end{aligned} \tag{35}$$

Wir entwickeln um $x = 0$ herum in eine Potenzreihe. Die Rekursionsformeln lauten

$$\begin{aligned}&2(\nu+1)(\lambda+\nu+1) a_{\nu+1} + [(\lambda+1)(2\nu+\lambda-2\sqrt{\gamma}) + \nu(\nu-1-4\sqrt{\gamma}) - \gamma + A + 2\varepsilon] a_\nu\\ &\qquad = 2\left[\sqrt{\gamma}(\lambda+\nu) - \varepsilon\right] a_{\nu-1}^{****}.\end{aligned} \tag{36}$$

Man sieht, daß, wenn ε ein Vielfaches von $\sqrt{\gamma}$ ist, die Reihe abbricht, wenn zugleich a_ν verschwindet, wo $\nu = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\gamma}} - \lambda$ ist. Letzteres kann man

---

* Für große ξ ist ja sein Verhalten wie $\frac{\text{const}}{\xi^{\nu-1}}$.

** Hiermit wird erstens erreicht, daß es Lösungen $f(\xi)$ gibt, die sich in $+1$ regulär verhalten, und zweitens, daß es Lösungen gibt, welche sich nicht exponentiell benehmen, wenn man auf der positiven reellen Achse gegen ∞ geht.

*** Dies geschieht, um den Rand des Definitionsbereiches von ξ in den Koordinatenursprung zu rücken.

**** Es ist natürlich diejenige Potenzreihenentwicklung gemeint, welche (gemäß der Randbedingung) mit den Exponenten 0 anfängt.

aber stets durch geeignete Wahl von A erreichen. a_ν ist ja eine rationale Funktion von A. Der gesuchte A-Wert ist ihre Wurzel. Sie muß reell sein, da sie ja ein Eigenwert der Gleichung (12) ist*. Wir bekommen also Lösungen in geschlossener Form. Dies erfordert aber die zusätzliche Bedingung, daß ε ein m-faches von $\sqrt{\gamma}$ sei (wo m eine ganze Zahl ist). Das bedeutet aber nach (11), daß die zu diesen Lösungen gehörenden Eigenwerte (E') das Vierfache eines Wasserstoffenergieniveaus, d. h. ein Heliumionenergieniveau sind.

Wir sehen also, daß das bequeme Wilsonsche Verfahren nur beschränkte Anwendungsmöglichkeiten besitzt. Wir müssen für Gleichung (12) uns nach einer anderen Methode umsehen, und als solche bietet sich für diejenigen Zustände des Wasserstoffmolekülions, welche keinen ξ-Knoten haben, die Variationsmethode. Wir schreiben diese sofort in der Gestalt, in welcher sie später bei der Rechnung angewendet wird. Wir wollen nämlich für beliebiges A und γ den Wert von ε berechnen. Gleichung (12) ist die Eulersche Differentialgleichung vom folgenden Variationsproblem:

$$\delta I = \delta \int_1^\infty \left\{(\xi^2-1)\,\psi'^2 + \left(\gamma\xi^2 + \frac{\lambda^2}{\xi^2-1} - A\right)\psi^2\right\} d\xi = 0. \quad (37)$$

Mit der Nebenbedingung

$$I' = \int_1^\infty 2\xi\,\psi^2\,d\xi = 1. \quad (38)$$

ε wird dann der Wert von I sein für dasjenige ψ, für welches I stationär wird. Zur knotenlosen Eigenfunktion gehört das absolute Minimum von I bei der Nebenbedingung $I' = 1$ oder auch das Minimum

$$\varepsilon = \mathrm{Min}\left[\frac{I}{I'} = \frac{\int_1^\infty \left\{(\xi^2-1)\,\psi'^2 + \left(\gamma\xi^2 + \frac{\lambda^2}{\xi^2-1} - A\right)\psi^2\right\} d\xi}{\int_1^\infty 2\xi\,\psi^2\,d\xi}\right], \quad (39)$$

wo dann keine Nebenbedingung mehr besteht. Es zeigt sich, daß man mit dem Ansatz

$$\psi = \xi^\varrho\,(\xi^2-1)^{\frac{\lambda}{2}}\,e^{-\sqrt{\gamma}\xi} \quad (40)$$

zu guten Ergebnissen kommt. Der Exponent ϱ muß noch durch die Minimalbedingung bestimmt werden, doch beschränkte ich mich der Einfachheit halber auf ganzzahlige Exponenten, da es sich zeigte, daß in dem

* Es ist γ, wie immer, positiv vorausgesetzt.

für uns interessanten Bereich der Wert (39) nicht stark von ϱ abhing. In der vorliegenden Arbeit berechnete ich nur Fälle, wo $\lambda = 0$ oder 1 war. Für $\lambda = 0$ stellten sich die Werte $\varrho = 0, 1, 2$, für $\lambda = 1$ die Werte $\varrho = 0, 1$ als nötig heraus.

Ich habe die Variationsmethode nur für Funktionen angewandt, welche in ξ keinen Knoten haben. Für Funktionen, welche in ξ einen Knoten haben, besteht die Schwierigkeit nicht nur darin, daß dann (39) kein absolutes Minimum ist, so daß man nie weiß, ob man einen zu hohen oder zu tiefen ε-Wert hat, sondern auch darin, daß für diese Eigenfunktionen es oft vorkommt, daß der Wert (39) sehr stark von der gewählten $\psi(\xi)$-Funktion abhängt, so daß die Variationsmethode nicht mehr einfacher erscheint als die Integration durch Potenzreihen.

Die Ergebnisse der Rechnung. Nachdem wir die Methoden besprochen haben, wollen wir uns jetzt der Rechnung zuwenden. Ihr Gang ist folgender: Zunächst wird A als Funktion von γ so berechnet, daß für die beiden Werte A und γ die Randbedingungen von (13) befriedigt werden können. Die Rechnung geschieht mit der Kettenbruchmethode. Dann wird zu einer Reihe von Wertepaaren A und γ der Wert von ε so bestimmt, daß für die drei Werte A, γ und ε die Randbedingungen von (12) befriedigt werden können. Dies geschah für Eigenfunktionen, die in ξ keinen Knoten hatten, durch die Variationsmethode. Da diese aber nur eine Näherungsmethode ist, kontrollierte ich die Güte der Näherung für ein oder zwei Wertepaare A und γ durch die (Burrausche) Potenzreihenmethode oder, wo es möglich war, durch die (Wilsonsche) Abbruchmethode. Für Eigenfunktionen, welche in ξ einen Knoten hatten, mußte ich mich auf die letzteren beiden Methoden beschränken. Auf diese Weise bekommt man einen Zusammenhang zwischen ε und γ, also zufolge (11) zwischen dem Kernabstand und der Energie.

Ich berechnete diejenigen Zustände des Wasserstoffmolekülions, welche bei Auseinanderführung der Kerne in ein Proton und ein Wasserstoffatom im Grundzustand oder im einfach angeregten Zustand zerfallen. Im ganzen gibt es (einschließlich des Grundzustandes des Wasserstoffmolekülions) acht solche Zustände. Ihre Bezeichnung geschieht, indem man den Zustand des Heliumions hinschreibt, in welchen die Eigenfunktion bei Zusammenführen der Kerne übergeht ($1s$, $2p$ usw.) und dann noch σ, π, $\cdots$ hinzufügt, je nachdem $\lambda = 0, 1, \cdots$ ist. So wird z. B. der Grundzustand mit $1s\sigma$ bezeichnet. Die berechneten angeregten Zustände sind: $2p\sigma$, $3d\sigma$, $4f\sigma$, $2p\pi$, $3d\pi$, $2s\sigma$, $3p\sigma$. In welche Zustände des He^+- bzw.

des H—H$^+$-Systems diese bei An- oder Auseinanderführung der Kerne übergehen, ist aus Fig. 2a ersichtlich. Die Anzahl ihrer φ-, η-, ξ-Knoten wird in Tabelle 1 angegeben. Eine ausführliche Darstellung der Lage der Knoten findet sich bei Morse und Stueckelberg, l. c.

Tabelle 1.

	$2s\sigma$	$2p\sigma$	$3d\sigma$	$4f\sigma$	$2p\pi$	$3d\pi$	$2s\sigma$	$3p\sigma$
φ	0	0	0	0	1	1	0	0
η	0	1	2	3	0	1	0	1
ξ	0	0	0	0	0	0	1	1

Der Zusammenhang zwischen A und γ, wie er aus dem Kettenbruch errechnet worden ist, ist in den Tabellen 2a bis 2f gegeben. Dabei beziehen sich die Tabellen 2a bis 2d auf den Fall $\lambda = 0$ mit 0, 1, 2, 3 η-Knoten, die Tabellen 2e und 2f auf den Fall $\lambda = 1$ mit 0, 1 Knoten. In Tabelle 2a sind die von Burrau berechneten Werte mit eingetragen. Sie sind mit einem stehenden Kreuz bezeichnet.

Zur Berechnung von ε mit Hilfe der Variationsmethode sei bemerkt, daß man für ε zu hohe*, für den Absolutbetrag der Energie zu niedrige Werte erhält. Ich will zunächst in Tabelle 3 angeben, welche ϱ-Werte aus (40) man für die verschiedenen Eigenfunktionen braucht.

ϱ nimmt im allgemeinen mit dem Kernabstand ε ab. Für zusammengerückte bzw. für unendlich entfernte Kerne geht für die hier betrachteten Zustände (40) in die richtige Eigenfunktion des He$^+$-Ions bzw. des H$^+$ + H-Systems über. $2s\sigma$ und $3p\sigma$ haben einen ξ Knoten. Auf diese habe ich also die Variationsmethode nicht angewandt. In folgenden Tabellen 4a bis 4h gebe ich ε (Kernabstand in Wasserstoffradien), $\frac{4\gamma}{\varepsilon^2}$ (negative Energie in Wasserstoffenergien ohne Kernabstoßung) und $\frac{4\gamma}{\varepsilon^2} - \frac{2}{\varepsilon}$ (negative Energie in Wasserstoffenergien mit Kernabstoßung**) als Funktionen von γ an. Die von Burrau berechneten Werte sind wieder mit einem stehenden Kreuz bezeichnet. Die von mir nach der Burrauschen Methode berechneten mit einem liegenden Kreuz, nach der Wilsonschen mit einem Viereck. Die übrigen Werte sind nach der Variationsmethode berechnet.

* Da ja das Minimum von (39) gesucht werden muß.
** Siehe (11).

Tabelle 2a. $(1s\sigma)$ $(2s\sigma)$*.

γ	A	γ	A	γ	A
0,0	0,0	1,8	0,651+	3	1,144+
0,3	0,10135	2,2	0,806+	4	1,592+
0,6	0,2054	2,202	0,8096+	4	1,5947
1,0	0,3486	2,202	0,8104	5	2,080
1,3	0,4594	2,543	0,949+	7,06	3,186
1,6	0,5732	2,9	1,100+	10	4,980

Tabelle 2b. $(2p\sigma)$ $(3p\sigma)$.

0,0	− 2,0	3	− 0,1401	10	4,6086
0,5	− 1,6983	4	0,5052	20	12,11
1	− 1,3932	4,9	1,1096	30	20,1534
2	− 0,7731	5	1,1625	50	36,90

Tabelle 2c. $(3d\sigma)$.

0,0	− 6,0	6	− 3,289	12	− 1,347
0,5	− 5,7406	7	− 2,924	13	− 1,062
2	− 4,997	8	− 2,578	15	− 0,500
3	− 4,531	9	− 2,252	16,795	0,000
4	− 4,091	10	− 1,938	30	4,2
5	− 3,678	11	− 1,637	50	13,7

Tabelle 2d. $(4f\sigma)$.

0,0	− 12,0	15	− 4,806	35	4,959
2	− 10,99	20,97	− 2,000	40	7,625
5	− 9,52	25,13	0,000	45	10,378
10	− 7,14	30	2,410		

Tabelle 2e. $(2p\pi)$.

0,0	− 2,0	3	$-1{,}355_5$	8,128	0,000
0,4	− 1,9193	5	$-0{,}869_5$	10	0,594
1	$-1{,}795_3$	7	$-0{,}330_0$	13	1,670
2	$-1{,}580_5$				

Tabelle 2f. $(3d\pi)$.

0,0	− 6,0	4	− 4,223	10	− 1,318
0,5	− 5,7845	6	− 3,286	12,543	0,000
2	− 5,127	7	− 2,806	17	2,427

Tabelle 3.

	$1s\sigma$	$2p\sigma$	$3d\sigma$	$4f\sigma$	$2p\pi$	$3d\pi$
λ	0	0	0	0	1	1
ϱ	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3	0	0, 1

* Es ist in den Klammern angegeben, für welche Zustände die Tabelle gebraucht wurde.

Tabelle 4a ($1s\sigma$).

γ	s	$\frac{4\gamma}{s^2}$	$\frac{4\gamma}{s^2}-\frac{2}{s}$	γ	s	$\frac{4\gamma}{s^2}$	$\frac{4\gamma}{s^2}-\frac{2}{s}$
0	0	4	$-\infty$	2,552	2,2$^+$	2,109	1,200
0,3	0,599	3,35	0,01	2,917	2,4$^+$	2,025	1,192
0,6	0,895	3,00	0,764	3,995	2,95$^+$	1,836	1,158
0,724	1,0$^+$	2,896	0,896	5	3,429	1,701	1,118
1,119	1,3$^+$	2,648	1,110	7,06	4,287	1,536	1,070
1,559	1,6$^+$	2,436	1,186	10	5,330	1,408	1,033
1,870	1,8$^+$	2,308	$1{,}196_9$	∞	∞	1	1
2,204	2,0$^+$	2,204	1,204				

Tabelle 4b ($2p\sigma$).

0	0	1	$-\infty$	10	5,503	1,326	0,962
0,5	1,310	1,166	$-0{,}361$	20	8,03	1,242	0,993
1	1,789	1,250	0,131	30	9,992	1,202	1,002
2	2,439	1,347	0,527	50	13,18	1,153	1,001
3	2,950	1,381	0,703	30	9,975$^\times$	1,206	1,0055
4	3,398	1,386	0,798	∞	∞	1	1
5	3,808	1,380	0,855				

Tabelle 4c ($3d\sigma$).

0	0	0,4444	$-\infty$	12	9,202	0,567	0,3495
0,5	2,025	0,488	$-0{,}500$	12	9,2016$^\times$	0,5669	0,34955
2	3,792	0,557	0,030	13	9,86	0,555	0,348
4	5,105	0,614	0,222	14	10,17	0,541	0,3445
6	6,20	0,625	0,303	15	10,65	0,530	0,342
7	6,725	0,620	0,322	16	11,11	0,518	0,338
8	7,22	0,613	0,336	23,6	14,6$^\square$	0,444	0,307
9	7,73	0,602	0,343	30	17,21	0,405	0,289
10	8,23	0,591	0,348	50	23,94	0,349	0,266
11	8,72	0,579	0,350	∞	∞	0,25	0,25

Tabelle 4d ($4f\sigma$).

0	0	0,25	$-\infty$	30	18,00	0,370	0,259
2	5,37	0,277	$-0{,}095$	35	19,66	$0{,}362_3$	$0{,}260_5$
5	7,77	0,331	0,074	40	21,22	$0{,}355_4$	$0{,}261_2$
10	10,38	0,371	0,183	40	21,213$^\times$	$0{,}3555_6$	$0{,}2613_4$
15	12,50	0,384	0,224	45	22,72	$0{,}348_7$	$0{,}260_7$
20,97	14,82	0,382	0,247	∞	∞	0,25	0,25
25,13	16,32	0,378	0,255				

Tabelle 4e ($2p\pi$).

0	0	1	$-\infty$	8,128	7,925	$0{,}517_6$	$0{,}265_3$
0,4	1,319	0,920	$-0{,}596$	7	7,150$^\times$	0,5477	0,2680
1	$2{,}18_3$	0,839	$-0{,}076$	10	9,09	0,484	0,264
2	$3{,}26_7$	0,749	0,137	13	10,81	0,445	0,260
3	$4{,}18_1$	0,687	0,208	13,48	11,01$^\square$	0,444 ...	$0{,}262_7$
5	$5{,}77_2$	0,600	0,254	∞	∞	0,25	0,25
7	$7{,}18_3$	$0{,}542_8$	$0{,}264_4$				

Tabelle 4f ($3d\pi$).

γ	ε	$\frac{4\gamma}{\varepsilon^2}$	$\frac{4\gamma}{\varepsilon^2}-\frac{2}{\varepsilon}$	γ	ε	$\frac{4\gamma}{\varepsilon^2}$	$\frac{4\gamma}{\varepsilon^2}-\frac{2}{\varepsilon}$
0	0	0,444...	$-\infty$	10	9,80	0,416	0,217
2	4,25	0,442	$-0{,}028$	10	$9{,}730^{\times}$	$0{,}422_6$	$0{,}212_0$
4	6,00	0,443	0,110	12,54	11,19	0,401	0,223
7	8,06	0,432	0,184	17	13,25	0,387	0,236
6,035	$7{,}370^{\square}$	0,444...	$0{,}173_1$	∞	∞	0,25	0,25

Tabelle 4g ($2s\sigma$).

0	0	1	$-\infty$	10	$9{,}86^{\times}$	0,411	0,208
5	$6{,}42_0^{\times}$	$0{,}485_2$	$0{,}173_8$	∞	∞	0,25	0,25
7,037	$7{,}95_8^{\square}$	0,444...	$0{,}193_1$				

Tabelle 4h ($3p\sigma$).

0	0	0,444...	$-\infty$	10	$9{,}98^{\times}$	0,402	0,201
$4{,}91_4$	$6{,}65_0^{\square}$	0,444...	0,1437	∞	∞	0,25	0,25

$4\gamma/\varepsilon^2$ als Funktion von ε ist in den Fig. 1a und 1b für $3d\sigma$ und $2p\pi$ dargestellt. Diese sind am interessantesten, wie wir später sehen werden. Liegende und stehende Kreuze sowie Quadrate haben dieselbe Bedeutung wie in den Tabellen. Kreise bedeuten die durch die Variationsmethode gewonnenen Werte. Ich habe auch noch die Morse und Stueckelbergschen Werte (Bezeichnung ⊙) sowie die Lennard-Jonesschen (Bezeichnung △) eingetragen. Es sei aber bemerkt, daß in der Arbeit von Lennard-Jones keine Zahlenangaben, sondern nur eine ziemlich rohe Figur steht. In den Zuständen $2s\sigma$ und $3p\sigma$ habe ich nur drei beziehungsweise zwei Werte berechnet, da hier das bequeme Variationsverfahren versagte, und da man schon aus diesen Werten den qualitativen Verlauf der Kurven, insbesondere daß sie kein Minimum haben, ersehen konnte.

Was die Genauigkeit meiner Rechnung betrifft, so ist überall, wo ich nach der Burrauschen oder Wilsonschen Methode gerechnet habe, noch die letzte angegebene Stelle sinnvoll. Die Genauigkeit der Variationsmethode ist sehr verschieden. Für den Zustand $3d\sigma$ ergab sich, wie man aus der Tabelle ersehen kann, ein überraschend guter Wert, der bis zu vier Stellen stimmte. Der größte Fehler ergab sich bei $3d\pi$, doch ist auch dieser nicht größer als 0,1 Volt. Wie groß die Fehler in den Gebieten sind, wo ich die Variationsmethode nicht durch andere Verfahren nachgeprüft habe, kann man natürlich nicht sicher wissen. In diesen Gebieten sind die in den Fig. 2a und 2b durchgezogenen Kurven auch ungewiß, sicher ist nur, daß sie unter den durch die Variationsmethode bestimmten Punkten liegen muß. Jedenfalls sind die Eigenwerte überall, wo ein Minimum auftrat, nachgeprüft.

Die Werte von Morse und Stueckelberg scheinen für kleine Kernabstände ziemlich gut mit meiner Rechnung zu stimmen. Meine Rechnungen sind allerdings für kleine Kernabstände weniger durchgeführt, weil ich mich in erster Linie für die Möglichkeit einer Molekülbildung interessierte, für welche ja die kleinen Kernabstände nicht in Frage kommen. Für

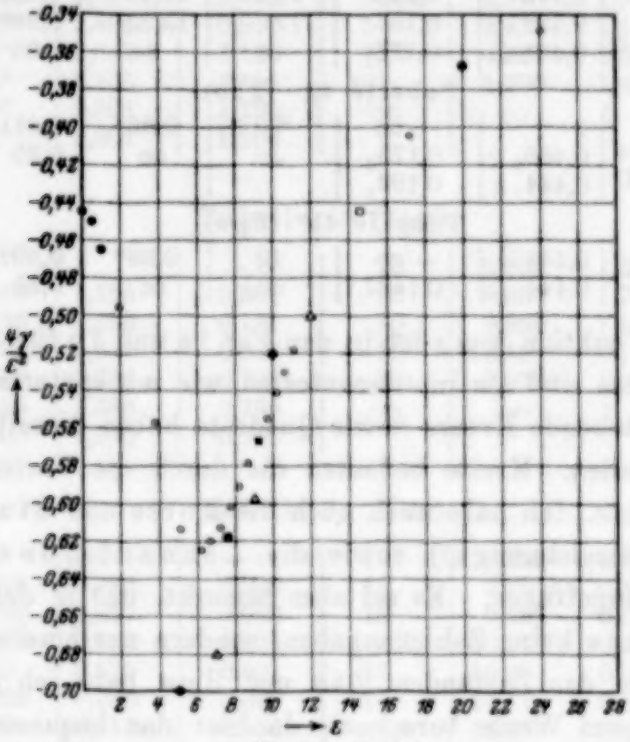


Fig. 1a. (3 $d\sigma$.)

große Kernabstände sind die Morse-Stueckelbergschen sowie auch die Lennard-Jonesschen Rechnungen viel weniger gut. Die Abweichung von meiner Rechnung, und zwar teilweise von nach der Burrauschen oder Wilsonschen Methode gesicherten Werten, beträgt manchmal 1 Volt. Insbesondere liegen bei Morse und Stueckelberg die Werte $2p\pi$ und $3d\pi$, besonders aber die Werte $3d\sigma$ und $4f\sigma$ bis zu sehr kleinen Kernabständen zu nahe aneinander. Bei Lennard-Jones liegt die $2s\sigma$ Kurve zu tief*.

* Im einzelnen sei noch folgendes gesagt: Bei $1s\sigma$: Die nach der Variationsmethode errechneten Werte schließen sich gut den Burrauschen Werten an. Die Morse-Stueckelbergschen Werte liegen durchweg zu hoch (ungefähr mit 1 Volt), geben aber den Gang der Kurve gut wieder. Bei $2p\sigma$: Die Morse-Stueckelbergschen Werte sind für kleine und große Kernabstände gut, für drei bis fünf Wasserstoffradien sind sie zu tief. (Es ist unwahrscheinlich, daß dieser Unterschied an meiner Variationsmethode liegt, immerhin sind meine Werte zwischen drei und fünf Wasserstoffradien nicht nachgeprüft.) $1s\sigma$ und $2p\sigma$ ist von

In Fig. 2a sind für sämtliche angeregten Zustände die Werte $4\gamma/\varepsilon^2$, in Fig. 2b die Werte $4\gamma/\varepsilon^2 - 2\varepsilon$ eingetragen.

Wir wollen noch kurz das qualitative Verhalten der Kurven besprechen. Die Kurven $1s\sigma$ und $2p\sigma$, welche in den unangeregten Wasserstoff übergehen, spalten bei relativ kleinem Kernabstand auf. $1s\sigma$ ist die

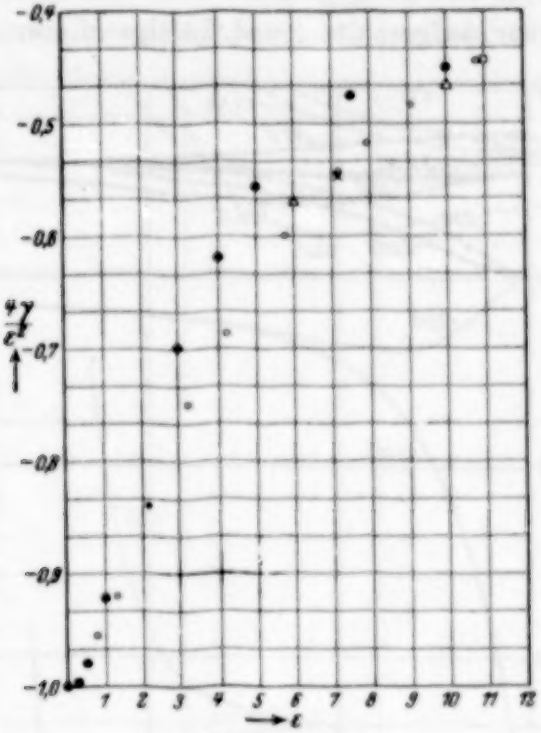


Fig. 1b. ($2p\pi$.)

wohlbekannte Burrausche Kurve. $2p\sigma$ zeigt ein ganz flaches Minimum, das von dem quadratischen Starkeffekt* herrührt, aber nur von der Größenordnung von 0,05 Volt ist.

Lennard-Jones nicht gerechnet. Wegen $3d\sigma$ und $2p\pi$ siehe die Figuren. Bei $4f\sigma$: Die Morse-Stueckelbergschen Werte liegen ungefähr 3 Volt zu tief. Die Lennard-Jonesschen Werte sind besser, doch sind sie auch noch bis zu 1 Volt zu tief. Bei $3d\pi$: Die Variationswerte liegen ungefähr 0,1 Volt über den genau berechneten Werten. Die Lennard-Jonesschen stimmen ziemlich gut. Die Morse-Stueckelbergschen liegen bei drei bis zehn Wasserstoffradien etwas zu tief. Bei $2s\sigma$: Die Morse-Stueckelbergschen Werte sind gut, die Lennard-Jonesschen bei großen Kernabständen mit mehr als 1 Volt zu tief. Bei $3p\sigma$: Bei großen Kernabständen stimmen die Morse-Stueckelbergschen und Lennard-Jonesschen Rechnungen mit meiner Rechnung überein. Bei mittleren Kernabständen sind die Morse-Stueckelbergschen Werte zu hoch, die Lennard-Jonesschen zu tief.

* Für große Kernabstände geht ja das System in folgendes über: ein Wasserstoffatom im Felde eines Protons.

Die Eigenwerte des einmal angeregten Wasserstoffatoms spalten im Starkeffekt in drei Eigenwerte auf. Jedes von diesen spaltet dann noch in zwei auf (symmetrisch oder antisymmetrisch in den Kernen). $2s\sigma$ und $3p\sigma$ gehören zum linearen Starkeffekt, welcher nach oben verläuft. Sie spalten erst bei kleinen Abständen auf und geben beide, wie zu erwarten ist, Abstoßung. $2p\pi$ und $3d\pi$ gehören zum quadratischen Starkeffekt. Sie sind viel stärker aufgespalten, und infolge dieser Aufspaltung hat

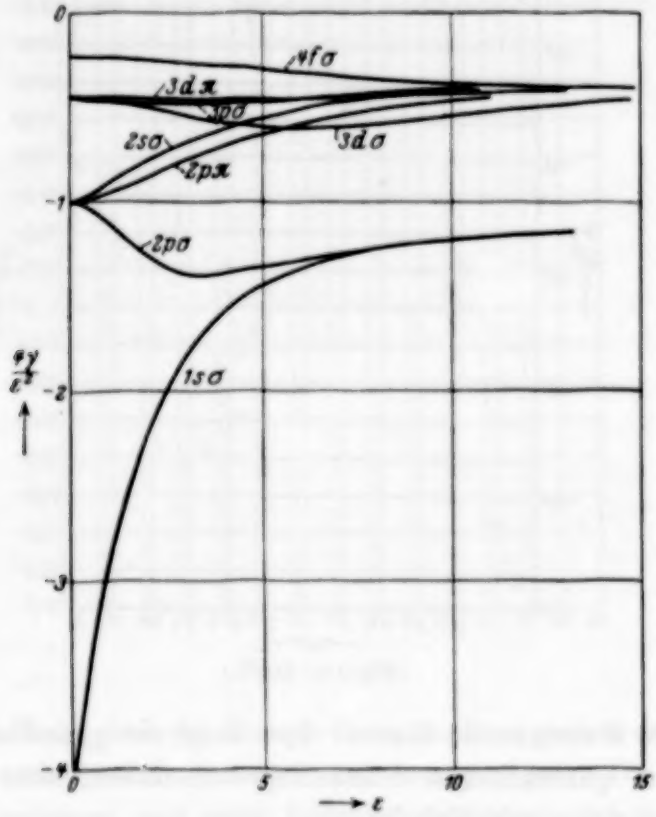


Fig. 2a.

$2p\pi$ ein Minimum, welches aber noch recht flach ist. $3d\sigma$ und $4f\sigma$ gehören zum linearen Starkeffekt nach unten, müßten also beide ein Minimum haben. Sie sind aber so stark aufgespalten*, daß das Minimum von $4f\sigma$ nach ganz großen Kernabständen rückt und sehr flach wird. $3d\sigma$ ist der einzige angeregte Zustand, welcher ein ausgeprägtes Minimum von 1,35 Volt besitzt, also stabil sein dürfte. Es liegt aber bei dem großen Kernabstand

* Man bemerke folgendes: Je mehr die Knoten nach innen rücken (ξ-Knoten, φ-Knoten, η-Knoten), um so mehr macht der zusätzliche η-Knoten in der Symmetrieebene zwischen den Kernen (welcher also die Aufspaltungen: $2s\sigma - 3p\sigma$, $2p\pi - 3d\pi$, $3d\sigma - 4f\sigma$ bedingt) im Energiewert. Dies kommt, wie schon oben bemerkt wurde, in der Morse-Stueckelbergschen Rechnung nicht zum Ausdruck.

von 4,5 Ångström*. Aus diesem großen Kernabstand bei den angeregten Zuständen des Wasserstoffmolekülions kann man mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß auch das Wasserstoffmolekül, in dem beide Elektronen angeregt sind, wenig stabil sein dürfte. Selbst wenn man die Elektronen-Wechselwirkung vernachlässigt und die Wasserstoffmoleküleigenfunktion aus zwei angeregten Wasserstoffmolekülioneigenfunktionen zusammensetzt, kommt man bestenfalls zu dem großen Kern-

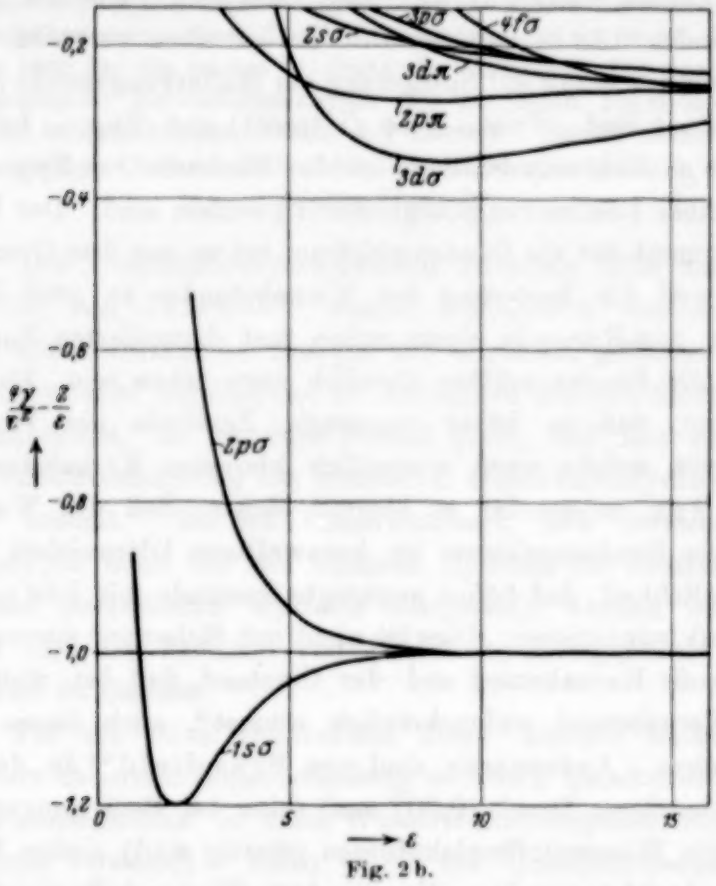


Fig. 2b.

abstand von 2 Å. Der wirkliche Kernabstand muß wegen der Wechselwirkung der Elektronen noch größer sein.

Wenn man nach der Entstehungsmöglichkeit eines angeregten Zustandes fragt, so sieht man, daß er nicht durch Anregung aus dem Grundzustand gebildet werden kann. In diesem Fall wird nämlich der Kernabstand sich nur wenig ändern, und man würde auf den angeregten Kurven mit mehr Energie ankommen, als dem angeregten Wasserstoffatom ent-

* Dieser große Kernabstand rührt daher, daß das Wasserstoffmolekülion nur von einem Elektron zusammengehalten wird. Regt man dieses Elektron nun an, so vergrößert man den Bereich, wo die zugehörige Wellenfunktion merklich von 0 verschieden ist, ziemlich stark, woraus der große Kernabstand verständlich wird.

spricht. Es müßte also Dissoziation eintreten. Eine Bildungsmöglichkeit wäre allerdings, daß in den Wasserstoffkanalstrahlen ein angeregtes Wasserstoffatom ein Proton einfängt. Doch würde wegen des großen Kernabstandes das angeregte Wasserstoffmolekülion nicht sehr stabil, insbesondere gegen Stöße wahrscheinlich sehr empfindlich sein.

Zum Schluß wollen wir noch die Frage aufwerfen, was aus den vorliegenden Ergebnissen für das Bandenspektrum des Wasserstoffmolekülions folgt. Man könnte vielleicht an einen Übergang zwischen den zwei stabilen Zuständen $3d\sigma - 1s\sigma$ denken. Er ist aber verboten, da beide Zustände gerade (in bezug auf Spiegelung am Halbierungspunkt der Kernverbindungsachse) sind. $2p\pi - 3d\sigma$ (ultrarot) und $2p\pi - 1d\sigma$ (ultraviolett) wären an sich erlaubt, doch ist das Minimum von $2p\pi$ so flach, daß man an seiner Realisierungsmöglichkeit zweifeln muß. Der Übergang $2p\pi - 1s\sigma$ kommt für ein Bandenspektrum schon aus dem Grunde nicht in Betracht, weil die Änderung des Kernabstandes zu groß ist. Man würde auf der $1s\sigma$-Kurve in einem schon fast dissoziierten Zustand ankommen, und die Banden müßten gänzlich verwaschen sein. Da es nicht anzunehmen ist, daß es höher angeregte Zustände des Wasserstoffmolekülions gibt, welche einen wesentlich kleineren Kernabstand haben als $3d\sigma$ oder $2p\pi$, so scheint es hiermit sicher, daß das Wasserstoffmolekülion kein Bandenspektrum im kurzwelligen Ultraviolett hat. Es bliebe die Möglichkeit, daß höher angeregte Zustände mit $3d\sigma$ (oder vielleicht mit $2p\pi$) kombinieren. Dies ist nicht mit Sicherheit auszuschließen, obzwar der große Kernabstand und der Umstand, daß bei weiterer Anregung der Kernabstand wahrscheinlich wächst*, auch dieses unwahrscheinlich machen. Andererseits sind von Brasefield** in den Kanalstrahlen bei niedrigem Druck (0,007 mm) (also bei Bedingungen, die für die Bildung von Wasserstoffmolekülionen günstig sind) einige Linien im Sichtbaren beobachtet worden, die er dem Wasserstoffmolekülion zuschreibt. Es besteht die Möglichkeit, daß diese Linien von höher angeregten Zuständen, die vielleicht mit $3d\sigma$ oder $2p\pi$ kombinieren, emittiert werden.

Die vorliegenden Rechnungen wurden im Theoretisch-Physikalischen Institut der Universität Leipzig auf die Anregung von Herrn Professor Heisenberg durchgeführt. Den Herren Professoren Heisenberg und Hund möchte ich für ihre Anregungen und ihre Hilfe meinen Dank aussprechen.

* Man dürfte vielleicht die Vermutung aussprechen, daß die Kernabstände in dem Verhältnis wachsen wie die Radien des angeregten Wasserstoffs.

** C. J. Brasefield, Proc. Nat. Ac. **14**, 686, 1928.

Über das Bandenspektrum des ionisierten Quecksilberhydrids.

Von **Takeo Hori** in Port-Arthur.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1930.)

Die HgH-Banden zwischen 2500 und 2200, die von Jezewski zuerst mitgeteilt wurden, sind auf Grund einer näheren Analyse einem ionisierten Quecksilberhydridmolekül zuzuschreiben. Der Übergangstypus ist $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$. Die Molekularkonstanten sind für die beiden $^1\Sigma$-Zustände bestimmt. Die nach einem Kreisprozeß berechnete Ionisierungsenergie des neutralen HgH-Moleküls stimmt mit der des entsprechenden Atoms Au überein. Es ist weiter sichergestellt, daß der angeregte $^1\Sigma$-Zustand bei der Dissoziation in den $^2D_{3/2}^1$-Term des Hg^+-Atoms übergeht.

§ 1. Die Quecksilberhydridbanden zwischen 2550 und 2200 Å, die von Jezewski* zuerst beschrieben wurden, sind trotz seiner vorläufigen Analyse fast ungeklärt geblieben. In der vorliegenden Abhandlung ist die nähere Analyse dieser Banden mitgeteilt, die zu dem Schluß führt, daß hier ein $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$-Elektronensprung des ionisierten Quecksilberhydrids in Frage kommt. Es ist bemerkenswert, daß derselbe Übergangstypus auch für die anderen Hydride der zweiten Gruppe des periodischen Systems festgestellt worden ist. Besonders sind die Arbeiten von Hulthén, Bengtsson** und anderen zu nennen.

§ 2. Für die reine Herstellung dieser Banden haben wir eine kurz dauernde Bogenentladung zwischen Quecksilber- und Wolframelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre von 2 mm Druck verwandt. Dazu wurde die Quecksilbersäule eines Barometerverschlusses (Fig. 1) unter Anwendung einer niedrigeren Betriebsspannung (meistens 60 bis 70 Volt) mit Wolframdraht periodisch in Berührung gebracht***. Das auf

Fig. 1. q: Quarzrohr von 1 cm Durchmesser; w: Wolframdraht; b: Barometerrohr.

* H. Jezewski, Journ. d. phys. et le Radium **9**, 278, 1928.

** Be^+H: E. Bengtsson, Nature, 6. April 1929. Mg^+H: E. Hulthén, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **21**, Nr. 5, 1929; Zn^+H: E. Bengtsson und B. Grundström, ZS. f. Phys. **57**, 1, 1929; Cd^+H: E. Bengtsson und R. Rydberg, ZS. f. Phys. **57**, 648, 1929.

*** Eine analoge Entladungsform wurde von mir in meiner Arbeit im Tübinger Institut über die Intensität der Quecksilberlinien (ZS. f. Phys. **49**, 259, 1928) benutzt.

diese Weise momentan gezündete Leuchten emittiert mit auffälliger Intensität die sich vom sichtbaren Gebiet weit ins Ultraviolett erstreckende HgH-Bandenserie.

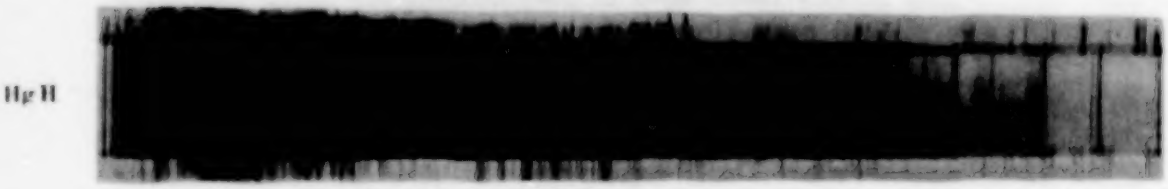


Fig. 2a. (1,3 fach vergrößert.)

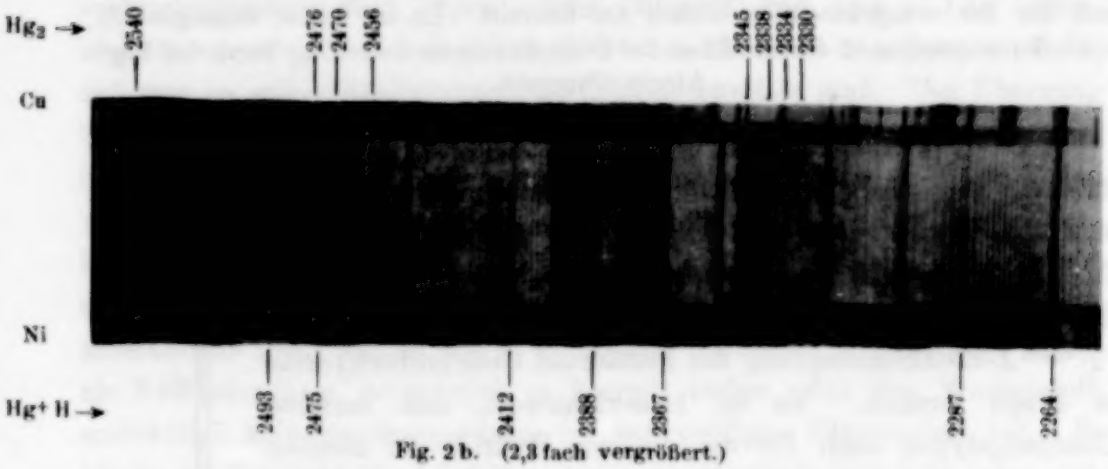


Fig. 2b. (2,3 fach vergrößert.)

Tabelle 1. Hg^+H λ 2264 ($n' = {}^1/_2 \rightarrow n'' = {}^1/_2$).

J	P		R		J	P		R	
	λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}		λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}
0	—	—	2265,98	44117,3*	17	2288,24	43688,2	2267,41	44089,5
1	2265,98	44096,7	2265,40	44128,6*	18	2290,24	43650,1	2268,22	44073,8
2	2267,79	44082,1	2264,92	44138,0*	19	2292,38	43609,3	2269,20	44054,7
3	2268,64	44065,6	2264,53	44145,6*	20	2294,53	43568,5	2270,18	44035,7
4	2269,53	44048,3	2264,21	44151,8*	21	2296,88	43523,9	2271,27	44014,6
5	2270,54	44028,7			22	2299,34	43477,3	2272,63	43988,3
6	2271,54	44009,4			23	2301,75	43431,8	2273,80	43965,6
7	2272,63	43988,3	2263,89	44158,1*	24	2304,36	43382,6	2275,04	43941,7
8	2273,80	43965,6	Bandkante		25	2306,91	43334,7	2276,60	43911,6
9	2275,04	43941,7			26	2309,65	43283,2	2278,21	43880,5
10	2276,35	43916,4			27	2312,49	43230,1	2280,00	43846,1
11	2277,82	43888,0	2264,21	44151,8*	28	2315,55	43173,0	2281,91	43809,4
12	2279,37	43858,2	2264,53	44145,6*	29	2318,68	43114,7	2283,81	43772,9
13	2280,99	43827,1	2264,92	44138,0*	30	2321,96	43053,8		
14	2282,68	43794,6	2265,40	44128,6*	31	2325,25	42992,9		
15	2284,44	43760,9	2265,98	44117,3*	32	2328,59	42931,2		
16	2286,29	43725,5	2266,62	44104,9	33	2332,08	42867,0		

* Überlagerte Linien.

Tabelle 2. Hg^+H λ 2287 ($n' = {}^3/_2 \rightarrow n'' = {}^3/_2$).

J	P		R		J	P		R	
	λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}		λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}
0	—	—			11	2301,07	43444,6		
1					12	2302,68	43414,3		
2	2290,24	43650,1			13	2304,36	43382,6		
3	2290,99	43635,8			14	2306,25	43347,1		
4	2291,98	43616,9			15	2308,13	43311,8		
5	2292,94	43598,7	2286,71	43717,4	16	2310,15	43273,9		
6	2294,04	43577,8	Bandkante		17	2312,49	43230,1		
7	2295,28	43554,2			18	2314,67	43189,4		
8	2296,55	43530,1			19	2317,07	43144,7		
9	2298,00	43502,7			20	2319,57	43098,2		
10	2299,34	43477,3							

Tabelle 3. Hg^+H λ 2367 ($n' = {}^1/_2 \rightarrow n'' = {}^3/_2$).

J	P		R		J	P		R	
	λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}		λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}
0	—	—	2370,19	42177,8	14	2386,53	41887,3	2367,67	42222,7*
1	2371,41	42156,1	2369,58	42188,7	15	2388,10	41861,5	2367,94	42217,9*
2	2372,29	42140,5	2369,04	42198,3	16	2389,77	41832,3	2368,25	42212,4*
3	2373,15	42125,2	2368,58	42206,5	17	2391,48	41802,4	2368,71	42204,2
4	2374,09	42109,1	2368,25	42212,4*	18	2393,30	41770,6	2369,22	42195,0
5	2375,00	42092,4	2367,94	42217,9*	19	2395,18	41737,8	2369,88	42183,3
6	2376,04	42074,0	2367,67	42222,7*	20	2397,01	41705,9		
7	2377,12	42054,9			21	2398,93	41672,6		
8	2378,34	42033,8			22	2401,10	41634,9		
9	2379,52	42012,4			23	2403,08	41600,6		
10	2380,79	41990,0	2367,27	42229,8*	24	2405,32	41561,9		
11	2382,12	41966,6	Bandkante		25	2407,54	41523,5		
12	2383,54	41941,6			26	2409,94	41482,2		
13	2385,03	41915,3			27	2412,37	41440,4		

Tabelle 4. Hg^+H λ 2388 ($n' = {}^3/_2 \rightarrow n'' = {}^5/_2$).

J	P		R		J	P		R	
	λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}		λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}
0	—	—	2390,34	41822,3*	13	2405,65	41556,1	2388,88	41847,9*
1	2391,77	41797,3*	2389,77	41832,3*	14	2407,33	41527,1	2389,27	41841,0*
2	2392,41	41785,0	2389,27	41841,0*	15	2409,08	41497,0	2389,77	41832,3*
3	2393,30	41770,6	2388,88	41847,9*	16	2410,90	41465,7	2390,34	41822,3*
4	2394,19	41755,1	2388,59	41852,9*	17	2412,81	41432,8	2391,00	41810,8
5	2395,18	41737,8			18	2414,85	41397,8	2391,77	41797,3*
6	2396,24	41719,3			19	2416,93	41362,2	2392,66	41781,7
7	2397,37	41699,7			20	2419,12	41325,0	2393,63	41764,8
8	2398,57	41678,8	2388,10	41861,5*	21	2421,37	41286,4	2394,69	41746,3
9	2399,74	41658,5	Bandkante		22	2423,65	41247,5		
10	2401,10	41634,9			23	2426,22	41203,9		
11	2402,57	41609,4			24	2428,92	41158,1		
12	2404,06	41583,6	2388,59	41852,9*					

Tabelle 5. Hg^+H λ 2413 ($n' = {}^1/_2 \rightarrow n'' = {}^7/_2$).

J	P		R		J	P		R	
	λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}		λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}
0	—	—	2414,85	41397,8	5	2419,85	41312,3	2413,32	41424,1*
1			2414,31	41407,1	6	2420,94	41293,7	Bandkante	
2	2416,93	41362,2	2413,92	41413,8	7	2422,22	41271,9		
3	2417,76	41348,0	2413,62	41418,9	8	2423,65	41247,5		
4	2418,71	41331,8			9	2425,00	41224,6		

Tabelle 6. Hg^+H λ 2475 ($n' = {}^1/_2 \rightarrow n'' = {}^5/_2$).

J	P		R		J	P		R	
	λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}		λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}
0	—	—			7	2486,62	40203,1		
1		überdeckt durch die			8	2487,63	40186,8	2475,76	40379,5
2		Quecksilberbande			9	2488,68	40169,8	2475,42	40385,0
3		zwischen 2482 und			10	2489,82	40151,4		
4		2476 (siehe § 5).			11	2490,97	40132,9	2474,74	40396,1
5	2484,62	40235,5			12	2492,25	40112,3	Bandkante	
6	2485,61	40219,4							

Tabelle 7. Hg^+H λ 2493 ($n' = {}^3/_2 \rightarrow n'' = {}^7/_2$).

J	P		R		J	P		R	
	λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}		λ	ν_{vac}	λ	ν_{vac}
0	—	—	2496,59	40042,6	12	2509,66	39834,0	2493,86	40102,5*
1	2498,14	40017,7	2495,98	40052,3	13	2511,06	39811,8	2493,86	40102,5*
2	2498,89	40005,9	2495,35	40062,5	14	2512,53	39788,5	2493,86	40102,5*
3	2499,66	39993,4	2494,85	40070,5	15	2514,06	39764,3	Bandkante	
4	2500,55	39979,2	2494,44	40077,1	16	2515,64	39739,4		
5	2501,47	39964,4	2494,04	40083,5	17	2517,28	39713,5		
6	2502,45	39948,8			18	2518,93	39687,5		
7	2503,54	39931,4			19	2520,59	39661,3		
8	2504,62	39914,2			20	2522,39	39633,0		
9	2505,77	39895,9			21	2524,40	39601,5		
10	2507,01	39876,1			22	2526,56	39567,6		
11	2508,30	39855,6	2493,86	40102,5*					

Das Spektrogramm, zu dessen Aufnahme ein Hilgerscher Quarzspektrograph E 2 diente, ist in Fig. 2 wiedergegeben. Fig. 2a enthält das vom neutralen HgH-Molekül herrührende Bandensystem, das zum Teil von Hulthén† u. a. eingehend untersucht worden ist. Fig. 2b gibt die hieran anschließenden Banden des ionisierten Hydrids, die sich wegen ihrer viel einfacheren Struktur ohne weiteres analysieren lassen.

† E. Hulthén, ZS. f. Phys. **50**, 319, 1928.

Tabelle 8. $R(J) - P(J) = F'(J+1) - F'(J-1) = \Delta F'(J)$.

J	λ 2264	λ 2367	λ 2475	λ 2287	λ 2388	λ 2493	λ 2413
	$n' = 1/2$			$n' = 3/2$			$n' = 5/2$
1	31,9	32,6	33,1*	34,2*	35,0	34,6	—
2	55,9	57,8	56,8*	56,9*	56,0	56,6	51,6
3	80,0	81,3	80,3*	76,7*	77,3	77,1	70,9
4	103,5	103,3	103,0*	98,6*	97,8	97,9	91,2
5	126,3*	125,5	125,0*	118,7	119,2*	119,1	111,8
6	148,1*	148,7	148,3*	139,6	140,5*	139,9*	—
7	170,5*	170,9*	171,1*	161,3*	161,5*	161,8*	—
8	192,9*	194,4*	192,7	—	182,7	182,6*	—
9	215,8*	217,4*	215,2	—	203,0	203,4*	—
10	238,7*	239,8*	—	—	225,1*	225,0*	—
11	263,8	262,9*	—	—	248,1*	245,9	—
12	287,4	286,6*	—	—	269,3	268,5	—
13	310,9	310,7*	—	—	291,8	290,7	—
14	334,0	335,4	—	—	313,9	314,0	—
15	356,4	356,3	—	—	335,3	335,5*	—
16	379,4	380,1	—	—	356,6	—	—
17	401,3	401,8	—	—	378,0	—	—
18	423,7	424,4	—	—	399,5	—	—
19	445,4	445,5	—	—	419,5	—	—
20	467,2	465,0	—	—	439,8	—	—
21	490,7	—	—	—	459,9	—	—
22	511,0	—	—	—	—	—	—

Tabelle 9. $R(J-1) - P(J+1) = F''(J+1) - F''(J-1) = \Delta F''(J)$.

J	λ 2264	λ 2367	λ 2287	λ 2388	λ 2475	λ 2493	λ 2413
	$n'' = 1/2$	$n'' = 3/2$		$n'' = 5/2$		$n'' = 7/2$	
1	35,2	37,3	38,4*	37,3	36,2*	36,7	35,6
2	63,0	63,5	63,4*	61,7	59,6*	58,9	59,1
3	89,7	89,2	90,1*	85,9	83,8*	83,3	82,0
4	116,9	114,4	113,8*	110,1	108,3*	106,1	106,6
5	142,4	138,4	137,7*	133,6	133,6*	128,3	128,3*
6	166,7	163,0	163,2	157,3*	157,4*	152,1	152,2
7	191,9	188,9	—	180,9*	180,9*	174,5*	—
8	216,4	213,4	—	202,6*	204,4*	197,3*	—
9	241,7	238,2	—	226,6	228,1	220,7*	—
10	269,5	262,9	—	252,1	252,1	243,7*	—
11	296,8	288,2	—	276,4*	—	267,1*	—
12	324,7	314,2	—	301,4*	—	290,7	—
13	351,0	340,9	—	325,8	—	314,0	—
14	377,1	364,3	—	350,9	—	338,2	—
15	403,1	390,4	—	375,3	—	363,1	—
16	429,1	415,5	—	399,5	—	386,1*	—
17	454,8	441,8	—	424,5	—	—	—
18	480,2	466,4	—	448,6	—	—	—
19	505,3	489,1	—	472,3	—	—	—
20	530,8	510,7	—	495,3	—	—	—
21	558,4	536,0	—	517,3	—	—	—
22	582,6	—	—	542,4	—	—	—

* Durch graphische Interpolation ausgerechnete Werte.

§ 3. Die Resultate der Wellenlängenmessungen und der weiter unten behandelten Analyse sind zum größten Teil in den Tabellen 1 bis 7 zusammengestellt.

Jede Bande besteht aus nach Rot abschattierten einfachen P- und R-Zweigen, wobei der P-Zweig immer intensiver als der R-Zweig ist. Diese Tatsache ist nur mit der Deutung als ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$-Kombination verträglich. Die Kombinationsbeziehungen, die zwischen den $\Delta F'$- und $\Delta F''$-Werten des Anfangs- bzw. des Endzustandes bestehen, sind in den Tabellen 8 bis 9 zusammengestellt. Gleicher Verlauf der Differenzen entspricht natürlich gleichem Anfangs- bzw. Endzustand des Moleküls.

§ 4. Die Rotationsterme des Moleküls im ${}^1\Sigma$-Zustand lassen sich in erster Annäherung durch die Formel

$$F(J) = BJ(J+1)^*, \qquad J = 0, 1, 2, \ldots$$

darstellen. Hieraus ergeben sich die Termdifferenzen:

$$\Delta F(J) = B(4J+2), \qquad J = 1, 2, 3, \ldots$$

Die hierfür erhaltenen Zahlenwerte nach Tabellen 8 und 9 dividiert durch $4J+2$ ergeben in der Tat innerhalb der Meßgenauigkeit konstante B-Werte. In der Tabelle 10 sind diese B-Werte zusammen mit den Nullinien der einzelnen Banden $(\nu_0 = P(0))$ schematisch angegeben.

Tabelle 10.

	B''	6,47	6,28	6,09	,90
B'	n'' / n'	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
5,72	$^1/_2$	44108 (10)	42168 (9)	40302 (4)	
5,40	$^3/_2$		43676 (5)	41810 (8)	40029 (7)
5,09	$^5/_2$				41398 (3)

(Bemerkung: Die Ziffern in Klammern geben die visuell geschätzte relative Intensität.)

Aus $B = \dfrac{h}{8\pi^2 c I_e} - na$ bekommt man die folgenden Bandenkonstanten:

Tabelle 11.

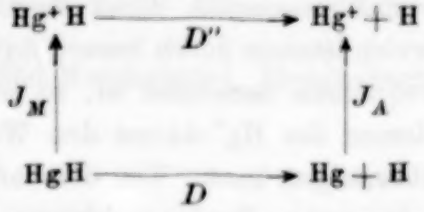
	B_e	a	I_e	r_e
Endzustand ${}^1\Sigma$	6,57	0,19	$4{,}21 \cdot 10^{-40}$	$1{,}59 \cdot 10^{-8}$
Anfangszustand ${}^1\Sigma$ . .	$5{,}8_8$	$0{,}3_2$	$4{,}7_0 \cdot 10^{-40}$	$1{,}6_9 \cdot 10^{-8}$

* Das Korrektionsglied $-DJ^2(J+1)^2$ kommt hier innerhalb der Fehlergrenzen nicht in Betracht.

Die aus den Nullinien berechnete Kernschwingungsformel lautet:
$\nu = 44300 + 1647\,n' - 69{,}5\,n'^2 - (2016\,n'' - 40{,}8\,n''^2 + 2{,}66\,n''^3 - 0{,}562\,n''^4)$,
und daraus folgt bekanntlich:

$$\omega_e'' = 2016, \qquad x'' = 0{,}020,$$
$$\omega_e' = 164_7, \qquad x' = 0{,}04_2{}^*.$$

Die Darstellung der ω_n''-Werte ($= 2016 - 2 \cdot 40{,}8\,n'' + 3 \cdot 2{,}66\,n''^2 - 4 \cdot 0{,}562\,n''^3$) als Funktion von n'' ergibt durch graphische Flächenbestimmung die Dissoziationsenergie des Endzustandes $D'' = 1{,}49$ Volt. Da dieser Zustand als der aus dem ^2S-Term des Hg^+ stammende Normalzustand des Hg^+H-Moleküls anzusehen ist, läßt sich die Ionisierungsenergie J_M des neutralen HgH-Moleküls aus dem folgenden Kreisprozeß bestimmen:



D ist die Dissoziationsenergie des neutralen Hydrids, welche nach der Messung von Hulthén** gleich 0,87 ist. Die Ionisierungsarbeit J_A des Hg-Atoms beträgt 10,38 Volt, man bekommt also:

$$J_M = J_A + D - D'' = 10{,}38 + 0{,}37 - 1{,}49 = 9{,}26 \text{ Volt}.$$

Dieser Wert stimmt in auffälliger Weise mit der Ionisierungsarbeit des Au-Atoms (9,2) überein. Es ist schon von Bengtsson und Rydberg darauf hingewiesen worden, daß ganz ähnliche Beziehungen auch zwischen CdH und Ag und zwischen ZnH und Cu bestehen. Dies könnte sich vielleicht dadurch erklären lassen, daß das normale HgH-, CdH-, ZnH-Molekül und das normale Au-, Ag-, Cu-Atom außer abgeschlossenen Schalen je ein einziges σ- bzw. s-Elektron haben. Es dürfte also von Interesse sein, die Termwerte des angeregten $^2\Pi$-Zustandes des HgH-, CdH-, ZnH-Moleküls mit denen des Normalzustandes ^2P des Tl-, In-, Ga-Atoms zu vergleichen, weil in diesen Zuständen außer abgeschlossenen Schalen ein einziges π- bzw. p-Elektron vorkommt. Man findet in der Tat in der Tabelle 12 eine ziemlich gute Übereinstimmung.

---

* Die von Birge und Mecke gegebene empirische Regel, daß B_e/ω_e und $2\,x\,B_e/a$ während eines Elektronenüberganges ungefähr konstant bleiben, ist auch hier erfüllt:
$B_e''/\omega_e'' = 0{,}0033, \quad B_e'/\omega_e' = 0{,}0036, \quad 2\,x''\,B_e''/a'' = 1{,}4, \quad 2\,x'\,B_e'/a' = 1{,}5.$

** E. Hulthén, ZS. f. Phys. **50**, 319, 1928.

Tabelle 12. (Termwerte in Volt.)

$HgH\ ^2\Pi_{1/2}$	$HgH\ ^2\Pi_{3/2}$	Mittel	$CdH\ ^2\Pi_{1/2}$	$CdH\ ^2\Pi_{3/2}$	Mittel	$ZnH\ ^2\Pi$
6,19	5,73	5,96	5,0	4,9	5,0	5?
$Tl\ ^2P_{1/2}$	$Tl\ ^2P_{3/2}$	Mittel	$In\ ^2P_{1/2}$	$In\ ^2P_{3/2}$	Mittel	$Ga\ ^2P$
6,08	5,12	5,60	5,7	5,5	5,6	6

Das von uns behandelte Bandensystem haben wir schon einem Übergang zwischen zwei $^1\Sigma$-Termen zugeschrieben, und es wurde als wahrscheinlich hingestellt, daß der tiefere $^1\Sigma$-Zustand aus dem Normalzustand ^2S des Hg^+-Atoms stammt. Es fragt sich nun, zu welchem Term des Hg^+ der höhere $^1\Sigma$-Zustand bei der Dissoziation führt. Da die Energiedifferenz zwischen den Grundschwingungszuständen der beiden $^1\Sigma$-Terme 5,44 Volt beträgt und die Dissoziationsenergien dieser Zustände $D'' = 1{,}49$ und $D' = 1{,}21$ Volt sind, welch letztere durch lineare Extrapolation der Kurve der Kernschwingungsfrequenzen berechnet ist, so ist ersichtlich, daß die entsprechende Termdifferenz des Hg^+-Atoms den Wert 5,05 Volt ($= 5{,}44 + 1{,}10 - 1{,}49$) nicht übersteigen kann. Von den tiefst liegenden Termen, die durch die Analyse des ersten Funkenspektrums des Quecksilbers von Carroll*, Paschen** sowie von Naudé*** festgestellt worden sind, kommt daher nur der Term $^2D^1_{3/2}$ in Betracht, dessen Anregungsspannung 4,38 Volt ist. (Der nächst höhere Zustand ist $^2D^1_{3/2}$ mit 6,23 Volt Anregungsenergie.) Dies steht im Einklang mit der Betrachtung von Mulliken****, die verlangt, daß der angeregte $^1\Sigma$-Zustand des dem Hg^+H analog gebauten AuH-Moleküls aus einem der $^2D(i)$-Terme hergeleitet wird.

§ 5. Es verdient noch hervorgehoben zu werden, daß die zum größten Teile von Lord Rayleigh† mitgeteilten und wahrscheinlich dem Hg_2-Molekül zuzuschreibenden Banden bei 2540, 2476, 2345 Å usw. bei der von uns benutzten Entladungsbedingung mit großer Intensität auftreten (s. Fig. 2). Unser Spektrogramm, welches mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen E 2 aufgenommen wurde, läßt in der Bande bei 2482 bis 2476 Å dieselbe Feinstruktur deutlich erkennen, die zuerst von Rayleigh auf einer Aufnahme mit großer Dispersion beobachtet wurde und die Condon†† als eine Art der „Beugungsbanden" gedeutet hat. Auf der kurzwelligeren

* J. A. Carroll, Phil. Trans. (A) **225**, 441, 1926.
** F. Paschen, Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1928, S. 536.
*** S. M. Naudé, Ann. d. Phys. (5) **3**, 1, 1929.
**** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **33**, 735, 1929.
† Lord Rayleigh, z. B. Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 349, 1928.
†† E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858, 1928.

Seite dieser Bande erscheint außer der sekundären Bande bei 2470 Å noch eine dritte äußerst schwache Bande bei 2456 Å. (Eine weitere Bande hat sich möglicherweise wegen der Überlagerung der Hg-Linie 2464 Å der Beobachtung entzogen.) Ferner finden wir neben der schmalen Bande 2540 Å zwei ebenso schmale Satellitbanden (2541 und 2542 Å).

Bei unserer Entladungsbedingung erweist sich die Anregungswahrscheinlichkeit der Quecksilberbanden als in hohem Maße abhängig von der Konzentration der HgH-Moleküle, und zwar ungefähr proportional zu ihr. Die Erzeugung der Hg_2-Moleküle wird also durch die Anwesenheit des Wasserstoffs beschleunigt.

Zum Schluß möchte ich es nicht unterlassen, Herrn T. Miyata für seine Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Port-Arthur, Süd-Mandschurei, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Eine wellenmechanische Zweikomponententheorie. II.

Von **Ernst Reichenbächer** in Königsberg.

(Eingegangen am 12. Februar 1930.)

Durch Anwendung des Riccikalküls kann man den Formeln, die in dem ersten Teile* dieser Arbeit enthalten sind, eine bekanntere Gestalt geben. Auf diese Weise gelingt auch die Zurückführung des Gliedes nullter Ordnung, das den Massenfaktor enthält, auf die Skalare des elektromagnetischen und des Schwerefeldes. Für diese Skalare ergeben sich interessante Zusammenhänge, insbesondere mit Rücksicht auf die Weylsche Eichinvarianz. Die im ersten Teile der Arbeit erhaltene Vierdeutigkeit des Gliedes nullter Ordnung, die neben dem Spin die Doppelwertigkeit der Masse liefert, bleibt bestehen und kommt klarer heraus. Eine Umladung der Elementarteilchen, wie sie sich nach Dirac aus seiner Fassung der Theorie ergibt, scheint in der zweikomponentigen Gestalt derselben unmöglich zu sein.

§ 1. Einführung der Ricci-Einsteinschen Komponenten. Im ersten Teile* meiner Arbeit hatte ich das von mir mit dem Buchstaben Q_{+} bezeichnete Glied nullter Ordnung nicht zu Ende gerechnet, weil sich die Tatsache der Vierwertigkeit dieses Gliedes auch ohnedies ergab. Doch sie kommt bei endgültiger Durchrechnung klarer und mit besserer Begründung heraus.

Die Weiterberechnung von Q läßt sich nun allerdings mit den von mir benutzten α-Größen, d. h. den Koeffizienten der linearen Diracschen Wellengleichung, schlecht durchführen, da für diese Größen eine mathematische Theorie, die an sich wohl möglich erscheint, erst ausgebaut werden müßte. Es ist aber bequemer, von ihnen auf die Einsteinschen Beinkomponenten $h_a^\varkappa$ überzugehen, die mit den Komponenten $\lambda_a^\varkappa$ der Riccischen orthogonalen Kurvenkongruenzen** identisch sind. Dieser Übergang ist durch die von mir in I auf S. 409 unten angegebenen Gleichungen ohne weiteres möglich. Diese sind zwar nicht allgemein, da die dort erwähnten Drehungsparameter μ und ν nur Drehungen in der I IV- und II III-Ebene zulassen. Sie müßten also durch Orthogonaltransformationen allgemeinster Art, d. h. mit sechs willkürlichen Parametern ersetzt werden. Da sich dadurch aber nichts Neues ergibt, sondern die Ableitungen nur unübersichtlich werden, kann man auf diese Allgemeinheit verzichten und aus

* Erschienen in ZS. f. Phys. **58**, 402, 1929, im folgenden als I angeführt.

** Vgl. L. Berwald, Riemannsche Mannigfaltigkeiten und ihre Verallgemeinerung. Enzyklopädie d. math. Wiss. III, D 11, Ziffer 20.

den angegebenen Formeln für $\mu = \nu = \gamma^{-1/2}$ mit Beschränkung auf die oberen Zeichen herleiten:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa} &= \frac{1}{\sqrt{\gamma}}(h_1^{\varkappa} + i h_4^{\varkappa}), \qquad \alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa} = \frac{1}{\sqrt{\gamma}}(i h_2^{\varkappa} + h_3^{\varkappa}), \\ \alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa} &= \frac{1}{\sqrt{\gamma}}(i h_2^{\varkappa} - h_3^{\varkappa}), \qquad \alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa} = \frac{1}{\sqrt{\gamma}}(h_1^{\varkappa} - i h_4^{\varkappa})\,\dagger. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Mit demselben oder vielleicht noch besserem Rechte hätte man eine andere Wahl der verbindenden Vorzeichen treffen können, z. B.:

$$\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa} = \frac{1}{\sqrt{\gamma}}(i h_2^{\varkappa} - h_3^{\varkappa}), \qquad \alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa} = \frac{1}{\sqrt{\gamma}}(i h_2^{\varkappa} + h_3^{\varkappa}). \tag{1'}$$

Dann würde sich nämlich die Determinante $|\alpha|$ gleich der mit $4\gamma^{-2}$ multiplizierten Determinante $|h|$ ergeben, die man gewöhnlich mit $+\sqrt{g}$ gleichsetzt. Bei der in (1) getroffenen Wahl ist dagegen

$$|\alpha| = -4\gamma^{-2}|h| = -4\gamma^{-2}\sqrt{g}.$$

Dieser Vorzeichenwechsel, der eine Umkehrung einer Koordinate (hier h_3), also eine Änderung des Schraubensinnes in der Raumzeitwelt bedeutet, ist nur da von Belang, wo es sich um Größen handelt, die von diesem Schraubensinn abhängen, also z. B. um den Skalar ff^*, dessen Vorzeichen sich natürlich damit ändert, da in ihn die Determinante $|\alpha|$ in erster Potenz eingeht. Die Theorie muß also dahin führen, daß die ersten Potenzen solcher Skalare herausfallen und nur noch ihre Quadrate auftreten. Bei Annahme der Transformation (1) statt (1') muß natürlich das Vorzeichen des Skalars ff^* auf S. 419 in I geändert werden.

§ 2. Umrechnung der Formeln. Nun hat man die in § 4 und 5 meiner Arbeit I auftretenden Formeln von den α auf die h umzurechnen. Dabei treten die Rotationskoeffizienten

$$\gamma_{ikl} = (h_{i\varkappa})_{\lambda}\, h_k^{\varkappa} h_l^{\lambda}\,\dagger\dagger \tag{2}$$

auf. Mit ihrer Hilfe lassen sich die Formeln der angegebenen Paragraphen ausdrücken. Meist sind diese Umrechnungen so einfach, daß ich ihre Ableitung hier weglassen kann; nur die Berechnung der Summe $Q_+ + Q_-$,

† Um die Beinkomponenten $h_n^{\varkappa}$ von den in der Diracschen Gleichung auftretenden $\alpha_N^{\varkappa}$ auch äußerlich zu unterscheiden, ersetze ich in den Zeigern die römischen Ziffern durch arabische.

†† H. Weyl, Elektron und Gravitation I, ZS. f. Phys. **56**, 330, 1929, bezeichnet diese γ_{ikl} mit $o(l; ki)$.

die ja in I noch nicht zu Ende geführt war, macht größere Schwierigkeiten und soll daher einem besonderen Paragraphen (§ 5) vorbehalten werden. In bezug auf die Bezeichnungen möge noch bemerkt werden, daß ich jetzt auch die Differenz

$$\varepsilon_+ \varphi_+^\varkappa - \varepsilon_- \varphi_-^\varkappa = \varphi^\varkappa \tag{3}$$

setzen will entsprechend der von mir schon in I gewählten Abkürzung

$$\varepsilon_+ \varphi_+^\varkappa + \varepsilon_- \varphi_-^\varkappa = f^\varkappa. \tag{3'}$$

Unter Berücksichtigung dieser vorangeschickten Bemerkungen erhält man aus den Gleichungen (16) auf S. 410 in I:

$$\left.\begin{aligned} (\gamma_{121} + \gamma_{341}) &= -(\gamma_{244} + \gamma_{314}), \\ (\gamma_{122} + \gamma_{342}) &= -(\gamma_{243} + \gamma_{313}), \\ (\gamma_{123} + \gamma_{343}) &= +(\gamma_{242} + \gamma_{312}), \\ (\gamma_{124} + \gamma_{344}) &= +(\gamma_{241} + \gamma_{311}). \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Diese Gleichungen lassen sich dadurch ergänzen, daß man die Gleichungen (25) und (26) der S. 416 in I umformt und auf diese Weise die Werte dieser acht Summen aus je zwei Rotationskoeffizienten ausrechnet. Durch Addition und Subtraktion der genannten zwei Gleichungen erhält man zunächst

$$\left.\begin{aligned} (h_3^\varkappa h_1^\mu - h_1^\varkappa h_3^\mu + h_2^\varkappa h_4^\mu - h_4^\varkappa h_2^\mu) f_{\varkappa\mu} &= 0, \\ (h_1^\varkappa h_2^\mu - h_2^\varkappa h_1^\mu + h_3^\varkappa h_4^\mu - h_4^\varkappa h_3^\mu) f_{\varkappa\mu} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Aus den Gleichungen (5) läßt sich leicht ableiten, daß sie ebenso wie für die $f_{\varkappa\mu}$ für ihre dualen Komponenten $f^*_{\varkappa\mu}$, sowie für die Summen $f_{\varkappa\mu} + f^*_{\varkappa\mu}$ gelten. Dann folgt aber daraus, daß sie sich durch die sechs Gleichungen

$$h_1^\varkappa h_4^\mu - h_4^\varkappa h_1^\mu + h_2^\varkappa h_3^\mu - h_3^\varkappa h_2^\mu = \frac{f^{\varkappa\mu} + f^{\varkappa\mu *}}{\sqrt{\frac{1}{2}(f^2 + ff^*)}} \tag{6}$$

ersetzen lassen; denn berechnet man aus (6) die Summe $f_{\varkappa\mu} + f^*_{\varkappa\mu}$ durch Herunterziehen der Zeiger und setzt diese Werte in die wie oben angegeben umgebildeten Gleichungen (5) ein, so werden diese erfüllt. Andererseits sind die sechs Gleichungen (6) zu sich selbst dual, reduzieren sich also zunächst auf drei, und schließlich ergibt ihre Multiplikation mit den aus ihnen entstehenden entsprechenden kovarianten Tensoren und darauf folgende Addition die Identität $4 = 4$ [daher der Nenner auf der rechten Seite von (6)]. Es sind also von den sechs Gleichungen in (6) nur zwei voneinander unabhängig, und da aus ihnen die Gleichungen (5) sich ergeben, können diese durch sie ersetzt werden.

Durch kovariante Differentiation der Gleichungen (6) gelangt man wieder zu den Rotationskoeffizienten. Dabei möge beachtet werden, daß

$$(h_a^\mu)_\nu h_b^\nu = h_c^\mu \gamma_{acb} = -h_c^\mu \gamma_{cab},\ (h_a^\nu)_\nu = \gamma_{acc} \tag{7}$$

ist. So erhält man nach einigen Umformungen:

$$\begin{aligned} &-h_1^\varkappa(\gamma_{123}+\gamma_{343}+\gamma_{312}+\gamma_{242}) + h_2^\varkappa(\gamma_{124}+\gamma_{344}+\gamma_{311}+\gamma_{241}) \\ &+h_3^\varkappa(\gamma_{121}+\gamma_{341}-\gamma_{314}-\gamma_{244}) - h_4^\varkappa(\gamma_{122}+\gamma_{342}-\gamma_{313}-\gamma_{243}) \\ &= \left[\frac{f^{\varkappa\mu}+f^{\varkappa\mu *}}{\sqrt{\tfrac{1}{2}(f^2+ff^*)}}\right]_\mu = e^\varkappa. \end{aligned}$$

Dieser Vektor $e^\varkappa$ hängt wohl mit dem der Elektrizitätsdichte

$$\varrho^\varkappa = (f^{\varkappa\mu})_\mu$$

zusammen, insbesondere, da $(f^{\varkappa\mu *})_\mu$ verschwindet; es ist aber zu beachten, daß er sich nicht ändert, wenn man alle Komponenten von $f^{\varkappa\mu}$ mit einem beliebigen Skalar multipliziert. Er ist daher nur von der Orientierung des elektromagnetischen Feldes, das durch $f_{\varkappa\mu}$ gegeben ist, abhängig, aber nicht von seiner Stärke. Eigentlich müßte in ihm noch durch Scheidung des Reellen vom Imaginären die Doppeldeutigkeit beseitigt werden, die in dem Schraubensinn von ff^* liegt; aber diese Doppeldeutigkeit haftet allen Rotationskoeffizienten γ_{abc} in unserem Zusammenhang an und soll erst zum Schluß herausgebracht werden. Der Vektor $e_\varkappa$ und seine Rotation $e_{\varkappa\lambda}$ soll nur zur leichteren Herleitung der folgenden Gleichungen benutzt werden. Zu beachten ist, daß er auch bei äußerst kleinen Feldstärken beträchtliche Werte haben kann und bei verschwindender Feldstärke nicht Null, sondern unbestimmt wird.

Die obigen Gleichungen lassen sich nun mit seiner Hilfe umformen und geben dann die gewünschten Ergänzungen zu (4):

$$\left.\begin{aligned} (\gamma_{121}+\gamma_{341}) &= -(\gamma_{244}+\gamma_{314}) = \tfrac{1}{2}h_{3\varkappa}e^\varkappa = \tfrac{1}{2}e_3, \\ (\gamma_{122}+\gamma_{342}) &= -(\gamma_{243}+\gamma_{313}) = -\tfrac{1}{2}h_{4\varkappa}e^\varkappa = -\tfrac{1}{2}e_4, \\ (\gamma_{123}+\gamma_{343}) &= +(\gamma_{242}+\gamma_{312}) = -\tfrac{1}{2}h_{1\varkappa}e^\varkappa = -\tfrac{1}{2}e_1, \\ (\gamma_{124}+\gamma_{344}) &= +(\gamma_{241}+\gamma_{311}) = \tfrac{1}{2}h_{2\varkappa}e^\varkappa = \tfrac{1}{2}e_2. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Aus den Gleichungen (21) auf S. 412 in I, deren rechte Seite aber nach der Vorschrift auf S. 413 durch $-\frac{1}{\gamma}(\varepsilon_+\varphi_+^\varkappa - \varepsilon_-\varphi_-^\varkappa)$, d. h. durch $-\frac{1}{\gamma}q^\varkappa$ ersetzt werden muß, ergibt sich

$$\begin{aligned} q^\varkappa = &ih_1^\varkappa(-2\gamma_{141}-2\gamma_{231}+\gamma_{123}+\gamma_{343}+\gamma_{242}+\gamma_{312}) \\ &+ih_2^\varkappa(-2\gamma_{142}-2\gamma_{232}-\gamma_{124}-\gamma_{344}-\gamma_{241}-\gamma_{311}) \\ &+ih_3^\varkappa(-2\gamma_{143}-2\gamma_{233}-\gamma_{121}-\gamma_{341}+\gamma_{244}+\gamma_{314}) \\ &+ih_4^\varkappa(-2\gamma_{144}-2\gamma_{234}+\gamma_{122}+\gamma_{342}-\gamma_{243}-\gamma_{313}). \end{aligned}$$

Durch Multiplikation dieser Gleichungen mit $h_{a,\varkappa}$ ($a = 1$ bis 4) und Addition folgt hieraus unter Benutzung von (8) und $h_{a,\varkappa} q^{\varkappa} = q_a$:

$$\left.\begin{aligned} \gamma_{141} + \gamma_{231} &= \frac{i}{2} q_1 - \frac{1}{2} e_1, \\ \gamma_{142} + \gamma_{232} &= \frac{i}{2} q_2 - \frac{1}{2} e_2, \\ \gamma_{143} + \gamma_{233} &= \frac{i}{2} q_3 - \frac{1}{2} e_3, \\ \gamma_{144} + \gamma_{234} &= \frac{i}{2} q_4 - \frac{1}{2} e_4. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Aus (17) auf S. 411 in I leitet man durch paarweise Addition und Subtraktion ab:

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{\gamma}\,(c_{\mathrm{I}} + c_{\mathrm{IV}}) &= -h_1^{\lambda}(\lg\gamma)_{\lambda} + 2\gamma_{234} - \gamma_{122} + \gamma_{342} - \gamma_{243} + \gamma_{313}, \\ -i\sqrt{\gamma}\,(c_{\mathrm{I}} - c_{\mathrm{IV}}) &= -h_4^{\lambda}(\lg\gamma)_{\lambda} - 2\gamma_{231} - \gamma_{123} + \gamma_{343} + \gamma_{242} - \gamma_{312}, \\ -i\sqrt{\gamma}\,(c_{\mathrm{II}} + c_{\mathrm{III}}) &= -h_2^{\lambda}(\lg\gamma)_{\lambda} + 2\gamma_{143} + \gamma_{121} - \gamma_{341} - \gamma_{244} + \gamma_{314}, \\ \sqrt{\gamma}\,(c_{\mathrm{II}} - c_{\mathrm{III}}) &= -h_3^{\lambda}(\lg\gamma)_{\lambda} - 2\gamma_{142} + \gamma_{124} - \gamma_{344} + \gamma_{241} - \gamma_{311}, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

aus diesen und den Gleichungen (23) auf S. 414 in I auf entsprechende Weise:

$$\begin{aligned} 2\sqrt{\gamma}\,(a_{\mathrm{I}} + a_{\mathrm{IV}}) &= h_1^{\varkappa} f_{\varkappa} + 2\gamma_{144} + 2\gamma_{234} + \gamma_{122} + \gamma_{342} - \gamma_{243} - \gamma_{313}, \\ -2i\sqrt{\gamma}\,(a_{\mathrm{I}} - a_{\mathrm{IV}}) &= h_4^{\varkappa} f_{\varkappa} - 2\gamma_{141} - 2\gamma_{231} - \gamma_{123} - \gamma_{343} - \gamma_{242} - \gamma_{312}, \\ -2i\sqrt{\gamma}\,(a_{\mathrm{II}} + a_{\mathrm{III}}) &= h_2^{\varkappa} f_{\varkappa} + 2\gamma_{143} + 2\gamma_{233} - \gamma_{121} - \gamma_{341} + \gamma_{244} + \gamma_{314}, \\ 2\sqrt{\gamma}\,(a_{\mathrm{II}} - a_{\mathrm{III}}) &= h_3^{\varkappa} f_{\varkappa} - 2\gamma_{142} - 2\gamma_{232} + \gamma_{124} + \gamma_{344} + \gamma_{241} + \gamma_{311}. \end{aligned}$$

Nach Berücksichtigung der Gleichungen (8) und (9) erhält man hieraus:

$$\left.\begin{aligned} 2\sqrt{\gamma}\,(a_{\mathrm{I}} + a_{\mathrm{IV}}) &= h_1^{\varkappa} f_{\varkappa} - i h_4^{\varkappa} q_{\varkappa} + 4\gamma_{144} + 4\gamma_{234} = h_1^{\varkappa} f_{\varkappa} + i h_4^{\varkappa} q_{\varkappa} - 2 h_4^{\varkappa} e_{\varkappa}, \\ -2i\sqrt{\gamma}\,(a_{\mathrm{I}} - a_{\mathrm{IV}}) &= h_4^{\varkappa} f_{\varkappa} + i h_1^{\varkappa} q_{\varkappa} - 4\gamma_{141} - 4\gamma_{231} = h_4^{\varkappa} f_{\varkappa} - i h_1^{\varkappa} q_{\varkappa} + 2 h_1^{\varkappa} e_{\varkappa}, \\ -2i\sqrt{\gamma}\,(a_{\mathrm{II}} + a_{\mathrm{III}}) &= h_2^{\varkappa} f_{\varkappa} - i h_3^{\varkappa} q_{\varkappa} + 4\gamma_{143} + 4\gamma_{233} = h_2^{\varkappa} f_{\varkappa} + i h_3^{\varkappa} q_{\varkappa} - 2 h_3^{\varkappa} e_{\varkappa}, \\ 2\sqrt{\gamma}\,(a_{\mathrm{II}} - a_{\mathrm{III}}) &= h_3^{\varkappa} f_{\varkappa} + i h_2^{\varkappa} q_{\varkappa} - 4\gamma_{142} - 4\gamma_{232} = h_3^{\varkappa} f_{\varkappa} - i h_2^{\varkappa} q_{\varkappa} + 2 h_2^{\varkappa} e_{\varkappa}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die aus (25) und (26) in I hier entwickelten Gleichungen (5) können auch in der Gestalt

$$\left.\begin{aligned} f_{31} + f_{24} &= 0 \\ f_{12} + f_{34} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

geschrieben werden, in der f_{31} usw. die orthogonalen Komponenten des Sechservektors $f_{\varkappa\mu}$ sind. Jetzt sieht man sofort, daß sie zu sich selbst „dual" sind.

Auf ähnliche Weise ergibt sich auch aus (28) in I:

$$\left.\begin{aligned} Q_+ - Q_- &= -\frac{i}{2}(f_{23}+f_{14}) + \frac{1}{4} f_\varkappa q^\varkappa + \frac{1}{2}(q^\varkappa)_\varkappa, \\ . \quad Q_+ - Q_- &= -\frac{i}{2}(f_{23}+f_{14}) + \frac{1}{4}(f\cdot q)_{\mathrm{IV}} + \frac{1}{2}\,\mathrm{Div}\, q_{\mathrm{IV}}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Hierin soll der Index IV andeuten, daß es sich um das skalare Produkt der Vierervektoren $f_\varkappa$ und $q^\varkappa$ und nicht um die aus ihnen abgeleiteten Sechservektoren handelt. Entsprechendes gilt für Div q_{IV}.

Nun läßt sich auch die Beziehung zu dem Skalar $ff^* - f^2$, der bei Annahme der Gleichung (1) natürlich durch $-ff^* - f^2$ ersetzt werden muß, leichter herleiten, als es auf der S. 419f. in I geschehen ist, da man mit den orthogonalen Komponenten leichter rechnen kann. Es ist nämlich

$$\begin{aligned} &(f_{23}+f_{14})^2 + (f_{31}+f_{24})^2 + (f_{12}+f_{34})^2 \\ &= (f_{23}^2 + f_{31}^2 + f_{12}^2 + f_{14}^2 + f_{24}^2 + f_{34}^2) + 2\,(f_{23}f_{14} + f_{31}f_{24} + f_{12}f_{34}) \\ &= \tfrac{1}{2}\,(f^2 + ff^*), \end{aligned}$$

daher

$$-\frac{i}{2}(f_{23}+f_{14}) = \sqrt{-\tfrac{1}{8}(ff^* + f^2)}, \tag{14}$$

da nach den Gleichungen (12) die beiden anderen Summen verschwinden. Somit ergibt sich sofort Gleichung (29) auf S. 420 in I in der Gestalt:

$$Q_+ - Q_- = \sqrt{-\tfrac{1}{8}(ff^* + f^2)} + \tfrac{1}{4}(f\cdot q)_{\mathrm{IV}} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{Div}\, q_{\mathrm{IV}}. \tag{15}$$

§ 3. Berechnung der zweiten Differentialquotienten. Die Formeln des § 2 enthalten nur Beziehungen zwischen ersten Differentialquotienten (wenn man von $e_\varkappa$ und Div q_{IV} absieht). Aus ihnen, besonders aus den Gleichungen (8) und (9), können nun Beziehungen zwischen den zweiten Differentialquotienten abgeleitet werden, die für die Berechnung von $Q_+ + Q_-$ nötig sind. Der angehängte Zeiger bedeutet stets die kovariante Differentiation nach der betreffenden Koordinate; auch für orthogonale Koordinaten ist diese Differentiation erlaubt. Man wende sie nun auf die Gleichungen (8) und (9) dieser Arbeit an und beachte, daß die Differenz

$$(\gamma_{klm})_n - (\gamma_{kln})_m = R_{klmn} = R_{\varkappa\lambda\mu\nu} h_k^\varkappa h_l^\lambda h_m^\mu h_n^\nu$$

ist, d. h. gleich der orthogonalen Komponente des Riemannschen Krümmungstensors, dessen kovariante Komponente

$$R_{\varkappa\lambda\mu\nu} = \frac{\partial}{\partial x^\nu}\begin{bmatrix}\varkappa\mu\\ \lambda\end{bmatrix} - \frac{\partial}{\partial x^\mu}\begin{bmatrix}\varkappa\nu\\ \lambda\end{bmatrix} + \begin{Bmatrix}\varkappa\nu\\ \alpha\end{Bmatrix}\begin{bmatrix}\lambda\mu\\ \alpha\end{bmatrix} - \begin{Bmatrix}\varkappa\mu\\ \alpha\end{Bmatrix}\begin{bmatrix}\lambda\nu\\ \alpha\end{bmatrix}$$

ist. Neben den oben genannten Differenzen treten noch die Summen

$$(\gamma_{ab1})_1 + (\gamma_{ab2})_2 + (\gamma_{ab3})_3 + (\gamma_{ab4})_4 = \gamma_{abcc}$$

auf. Um sie zu erhalten, differenziere man zunächst die vier Gleichungen (8) kovariant der Reihe nach nach den Indizes 1 bis 4:

$$\gamma_{12cc} + \gamma_{34cc} = \tfrac{1}{2}(e_{31} + e_{24}), \tag{16}$$

dann unter Umkehrung des Vorzeichens der beiden ersten nach den Zeigern 4 bis 1:

$$\gamma_{31cc} + \gamma_{24cc} = -\tfrac{1}{2}(e_{12} + e_{34}), \tag{17}$$

endlich die Gleichungen (9) nach 1 bis 4:

$$\gamma_{23cc} + \gamma_{14cc} = \frac{i}{2} q_{cc} = \frac{i}{2} \operatorname{Div} q_{\mathrm{IV}}, \tag{18}$$

da $\operatorname{Div} e_{\mathrm{IV}}$ wegen der Antisymmetrie des Tensors verschwindet, dessen Divergenz mit $e_\varkappa$ bezeichnet wurde.

Differentiation der ersten Gruppe der Gleichungen (8) nach den Zeigern 2, 1, 4, 3 liefert bei Umkehrung des Vorzeichens in der zweiten und vierten Gleichung (symbolisch 2, −1, 4, −3):

$$R_{1212} + R_{3412} + R_{1234} + R_{3434} = -\tfrac{1}{2}(e_{23} + e_{14}), \tag{19}$$

desgleichen nach −3, 4, 1, −2:

$$R_{1231} + R_{3431} + R_{1224} + R_{3424} = -\tfrac{1}{2} \operatorname{Div} e_{\mathrm{IV}} = 0, \tag{20}$$

desgleichen nach 4, 3, −2, −1:

$$R_{1223} + R_{3423} + R_{1214} + R_{3414} = \tfrac{1}{2}(e_{12} + e_{34}). \tag{21}$$

Differentiation der zweiten Gruppe von (8) nach 3, −4, −1, 2:

$$R_{3112} + R_{2412} + R_{3134} + R_{2434} = \tfrac{1}{2} \operatorname{Div} e_{\mathrm{IV}} = 0, \tag{22}$$

desgleichen nach 2, −1, 4, −3:

$$R_{3131} + R_{2431} + R_{3124} + R_{2424} = -\tfrac{1}{2}(e_{23} + e_{14}), \tag{23}$$

desgleichen nach 1, 2, 3, 4:

$$R_{3123} + R_{2423} + R_{3114} + R_{2414} = \tfrac{1}{2}(e_{31} + e_{24}). \tag{24}$$

Differentiation von (9) nach 2, −1, 4, −3:

$$R_{1412} + R_{2312} + R_{1434} + R_{2334} = \frac{i}{2}(q_{12} + q_{34}) - \frac{1}{2}(e_{12} + e_{34}), \tag{25}$$

desgleichen nach −3, 4, 1, −2:

$$R_{1431} + R_{2331} + R_{1424} + R_{2324} = \frac{i}{2}(q_{31} + q_{24}) - \frac{1}{2}(e_{31} + e_{24}), \tag{26}$$

desgleichen nach 4, 3, —2, —1:

$$R_{1414} + R_{2314} + R_{1423} + R_{2323} = \frac{i}{2}(q_{23} + q_{14}) - \frac{1}{2}(e_{23} + e_{14}). \quad (27)$$

Wegen der Vertauschungsmöglichkeit des hinteren Zeigerpaares gegen das vordere in den Krümmungskomponenten sagt (22) dasselbe aus wie (20); der Vergleich von (21) mit (25) sowie der von (24) mit (26) ergibt

$$e_{31} + e_{24} = \frac{i}{2}(q_{31} + q_{24}), \qquad e_{12} + e_{34} = \frac{i}{2}(q_{12} + q_{34}), \quad (28)$$

und Addition von (19), (23) und (27) unter Berücksichtigung der Rechenregeln für die Krümmungskomponenten

$$\frac{1}{2} R = \frac{i}{2}(q_{23} + q_{14}) - \frac{3}{2}(e_{23} + e_{14}), \quad (29)$$

worin R der Krümmungsskalar ist, der mit dem von mir mit K und von Weyl* mit R bezeichneten bis auf das entgegengesetzte Vorzeichen übereinstimmt.

Unter Benutzung der Gleichungen (28) und (29) kann man die rechten Seiten der Gleichungen (19) bis (27) entweder nur durch die Rotationskomponenten von e oder nur durch die von q ausdrücken. Im ersten Falle nehmen (25) und (26) dieselbe Gestalt wie (21) und (24) an, und (27) geht über in

$$R_{1414} + R_{2314} + R_{1423} + R_{2323} = \frac{R}{2} + (e_{23} + e_{14}); \quad (27')$$

im zweiten Falle werden nur (20) und (22) in ihrer Form erhalten; (21) und (25) geben

$$R_{1223} + R_{3423} + R_{1214} + R_{3414} = \frac{i}{4}(q_{12} + q_{34}), \quad (21'' \text{ oder } 25'')$$

(24) und (26) liefern

$$R_{3123} + R_{2423} + R_{3114} + R_{2414} = \frac{i}{4}(q_{31} + q_{24}); \quad (24'' \text{ oder } 26'')$$

(19), (23) und (27) werden zu

$$R_{1212} + R_{3412} + R_{1234} + R_{3434} = \frac{1}{6} R - \frac{i}{6}(q_{23} + q_{14}), \quad (19'')$$

$$R_{3131} + R_{2431} + R_{3124} + R_{2424} = \frac{1}{6} R - \frac{i}{6}(q_{23} + q_{14}), \quad (23'')$$

$$R_{2323} + R_{1423} + R_{2314} + R_{1414} = \frac{1}{6} R + \frac{i}{3}(q_{23} + q_{14}). \quad (27'')$$

* H. Weyl, Eine neue Erweiterung der Relativitätstheorie, Ann. d. Phys. **59**, 101, 1919.

Quadriert man beide Seiten der Gleichungen (19) bis (27), wobei auf den rechten Seiten überall die q_{ab} durch die e_{ab} nach (28) und (29) ersetzt sein mögen, so erhält man (nach Multiplikation mit 4, da die Zeiger jedes Paares auch umgestellt werden können) auf der linken Seite die Summe der Produkte aller orthogonalen Riemannkomponenten sowohl mit sich selbst wie mit ihren drei dualen. Diese Summe kann in kovarianter Gestalt so geschrieben werden:

$$R^{\varkappa\lambda\mu\nu}(R_{\varkappa\lambda\mu\nu} + R^{*}_{\varkappa\lambda\mu\nu} + R_{\varkappa\lambda}{}^{*}_{\mu\nu} + R^{*}_{\varkappa\lambda}{}^{*}_{\mu\nu}),$$

wobei der Stern über einem Zeigerpaar andeutet, daß der in diesem duale Tensor zu nehmen ist.

Diese Produkte sind also Skalare, und zwar entsprechen sie der Reihe nach den von Weitzenböck† mit W_6, W_4, W_4 und W_3 bezeichneten skalaren Dichten, allerdings auf die Riemannsche und nicht auf die Weylsche Krümmung bezogen. Ich will diese Bezeichnungen hier für die Skalare selbst übernehmen, da ja die Dichten jetzt mit deutschen Buchstaben bezeichnet zu werden pflegen.

Auf der rechten Seite entsteht durch Quadrieren, Addieren und Multiplizieren mit 4 die Summe

$$2\,[(e_{23} + e_{14})^2 + (e_{31} + e_{24})^2 + (e_{12} + e_{34})^2] + 4\left[\frac{R}{2} + (e_{23} + e_{14})\right]^2.$$

Der erste Summand ist entsprechend wie in Gleichung (14) gleich $e^2 + ee^*$, die Summe der zu dem Sechservektor $e_{\varkappa\mu}$ gehörigen Skalare e^2 und ee^*.

Durch Gleichsetzen erhält man

$$e^2 + ee^* + 4\left[\frac{R}{2} + (e_{23} + e_{14})\right]^2 = W_6 + 2\,W_4 + W_3. \qquad (30)$$

Nach dieser Gleichung kann man die Summe $e_{23} + e_{14}$ auf die Skalare des vereinigten elektromagnetischen und Schwerefeldes zurückführen. Doch gibt es hierzu noch eine zweite Möglichkeit, die für diese Summe eine lineare statt einer quadratischen Gleichung liefert. Man erhält nämlich aus (19) bis (27) auch dann eine Gleichung, die Skalare in der gewöhnlichen kovarianten statt der orthogonalen Form enthält, wenn man die Seiten dieser neun Gleichungen, statt sie zu quadrieren, mit den entsprechenden Komponenten ähnlich gebauter, d. h. in zwei Zeigerpaaren antisymmetrischer und zugleich zu sich selbst dualer Tensoren multipliziert.

---

† R. Weitzenböck, Über die Wirkungsfunktion in der Weylschen Physik, 2. Mitteilung. Wiener Ber. **129** [2a], 697, 1920.

Wählt man nun als solchen Tensor den folgenden (in kovarianter Schreibweise):

$$F_{\varkappa\lambda\mu\nu} = f_{\varkappa\lambda} f_{\mu\nu} + f^*_{\varkappa\lambda} f_{\mu\nu} + f_{\varkappa\lambda} f^*_{\mu\nu} + f^*_{\varkappa\lambda} f^*_{\mu\nu} = (f_{\varkappa\lambda} + f^*_{\varkappa\lambda})(f_{\mu\nu} + f^*_{\mu\nu}),$$

so erhält man auf der linken Seite nach Addition und Multiplikation mit 4

$$R^{\varkappa\lambda\mu\nu} F_{\varkappa\lambda\mu\nu} = R^{\varkappa\lambda\mu\nu}(f_{\varkappa\lambda} f_{\mu\nu} + f^*_{\varkappa\lambda} f_{\mu\nu} + f_{\varkappa\lambda} f^*_{\mu\nu} + f^*_{\varkappa\lambda} f^*_{\mu\nu}), \tag{31}$$

auf der rechten Seite aber, da die orthogonalen Komponenten von F bis auf $(f_{23} + f_{14})^2$ verschwinden, als einziges Glied

$$4\left[\frac{R}{2} + (e_{23} + e_{14})\right](f_{23} + f_{14})^2.$$

Nach Gleichung (14) hat dies den Wert $2(f^2 + ff^*)\left[\frac{R}{2} + (e_{23} + e_{14})\right]$, und dies ist gleich dem Skalar $R^{\varkappa\lambda\mu\nu} F_{\varkappa\lambda\mu\nu}$, der sich verschiedentlich umformen läßt, z. B. in

$$R(f^2 + ff^*) - \Box(f^2 + ff^*) + \varrho_{\varkappa\lambda} f^{\varkappa\lambda}\dagger + 2(f^{\varkappa\lambda} + f^{\varkappa\lambda *})_\mu (f_\varkappa{}^\mu + f^{*\mu}_\varkappa)_\lambda$$

oder in

$$R(f^2 + ff^*) - \tfrac{1}{2}(f^{\varkappa\lambda} + f^{\varkappa\lambda *}) \Box (f_{\varkappa\lambda} + f^*_{\varkappa\lambda}) + \varrho_{\varkappa\lambda} f^{\varkappa\lambda}\dagger,$$

worin $\Box A$ den Laplaceschen Operator $g^{\alpha\beta}(A)_{\alpha\beta}$, $\varrho_{\varkappa\lambda}$ den Sechservektor $(\varrho_\varkappa)_\lambda - (\varrho_\lambda)_\varkappa$ und $\varrho_\varkappa$ die Dichte $(f_\varkappa{}^\lambda)_\lambda$ bedeutet.

Ersetzt man in (31) $R^{\varkappa\lambda\mu\nu}$ durch

$$\tfrac{1}{12} R(g^{\varkappa\mu} g^{\lambda\nu} - g^{\varkappa\nu} g^{\lambda\mu}) + T^{\varkappa\lambda\mu\nu} = R^{\varkappa\lambda\mu\nu}, \tag{32}$$

so erhält man

$$R^{\varkappa\lambda\mu\nu} F_{\varkappa\lambda\mu\nu} = \tfrac{1}{3} R(f^2 + ff^*) + T^{\varkappa\lambda\mu\nu}(f_{\varkappa\lambda} + f^*_{\varkappa\lambda})(f_{\mu\nu} + f^*_{\mu\nu}). \tag{33}$$

Der letzte Summand ist zwar nicht stets identisch gleich 0, verschwindet aber in zwei bemerkenswerten Fällen, nämlich erstens, wenn

$$T^{\varkappa\lambda\mu\nu} = \tfrac{1}{2}(f^{\varkappa\lambda} f^{\mu\nu} - f^{\varkappa\lambda *} f^{\mu\nu *}) \tag{34}$$

ist, wovon man sich leicht überzeugen kann. Einmalige Verjüngung dieses Tensors in $\varkappa$ und μ führt zu dem symmetrischen Spannungsenergietensor

$$T^{\lambda\nu} = \tfrac{1}{2} g_{\varkappa\mu}(f^{\varkappa\lambda} f^{\mu\nu} - f^{\varkappa\lambda *} f^{\mu\nu *}) = g_{\varkappa\mu} f^{\varkappa\lambda} f^{\mu\nu} - \tfrac{1}{4} g^{\lambda\nu} f^2. \tag{35}$$

Nochmalige Verjüngung liefert bekanntlich $T = 0$.

$T^{\varkappa\lambda\mu\nu} F_{\varkappa\lambda\mu\nu}$ verschwindet aber auch zweitens, wenn $T^{\varkappa\lambda\mu\nu}$ mit dem aus ihm entstehenden $T^{\lambda\nu}$ nach der Gleichung

$$T^{\varkappa\lambda\mu\nu} = \tfrac{1}{2}(T^{\varkappa\mu} g^{\lambda\nu} - T^{\varkappa\nu} g^{\lambda\mu} - T^{\lambda\mu} g^{\varkappa\nu} + T^{\lambda\nu} g^{\varkappa\mu}) \tag{36}$$

† Der duale Vektor $\varrho^*_\varkappa = (f^{*\lambda}_\varkappa)_\lambda$ ist bekanntlich 0, ebenso das Produkt $\varrho_{\varkappa\lambda} f^{\varkappa\lambda *}$. Daher kann das Produkt $\varrho_{\varkappa\lambda} f^{\varkappa\lambda}$ auch in der Gestalt $(\varrho_{\varkappa\lambda} + \varrho^*_{\varkappa\lambda})(f^{\varkappa\lambda} + f^{\varkappa\lambda *})$ geschrieben werden.

zusammenhängt, wenn nur der Skalar T verschwindet. Das ist aber stets der Fall, wenn (32) gilt, da aus dieser Gleichung folgt

$$T^{\lambda\nu} = R^{\lambda\nu} - \tfrac{1}{12} R(4 g^{\lambda\nu} - g^{\lambda\nu}) = R^{\lambda\nu} - \tfrac{1}{4} R g^{\lambda\nu},$$

also

$$T = R - R = 0.$$

Andererseits ist der Tensor $T^{\varkappa\lambda\mu\nu}$ in (36) antisymmetrisch in den Paaren $\varkappa\lambda$ und $\mu\nu$ und symmetrisch für die gleichzeitige Vertauschung beider Paare, wie es sein muß. Verjüngt man die Gleichung (36), so erhält man die Identität $T^{\lambda\nu} = T^{\lambda\nu}$.

Sind $m_{\varkappa\lambda}$ und $p_{\mu\nu}$ irgendwelche Sechservektoren, so folgt aus (36)

$$\begin{aligned} T^{\varkappa\lambda\mu\nu} m_{\varkappa\lambda} p_{\mu\nu} &= \tfrac{1}{2}(T^{\varkappa\mu} m_{\varkappa\lambda} p_{\mu}^{\ \lambda} - T^{\varkappa\nu} m_{\varkappa\lambda} p_{\nu}^{\ \lambda} - T^{\lambda\mu} m_{\varkappa\lambda} p_{\mu}^{\ \varkappa} + T^{\lambda\nu} m_{\varkappa\lambda} p_{\nu}^{\ \varkappa}) \\ &= 2 T^{\varkappa\mu} m_{\varkappa\lambda} p_{\mu}^{\ \lambda}. \end{aligned}$$

Hierin kann für m und p beliebig f oder f^* geschrieben werden. Also

$$\begin{aligned} T^{\varkappa\lambda\mu\nu}(f_{\varkappa\lambda} + f^*_{\varkappa\lambda})(f_{\mu\nu} + f^*_{\mu\nu}) &= 2 T^{\varkappa\mu}(f_{\varkappa\lambda} + f_{\varkappa\lambda})(f_{\mu}^{\ \lambda} + f^{*\lambda}_{\mu}) \\ &= T^{\varkappa\mu} g_{\varkappa\mu}(f^2 + ff^*) = T(f^2 + ff^*) = 0. \end{aligned}$$

Hat also $T^{\varkappa\lambda\mu\nu}$ die in (34) oder die in (36) gegebene Form, so ist

$$R^{\varkappa\lambda\mu\nu} F_{\varkappa\lambda\mu\nu} = \tfrac{1}{3} R(f^2 + ff^*), \tag{37}$$

sonst aber im allgemeinen

$$R^{\varkappa\lambda\mu\nu} F_{\varkappa\lambda\mu\nu} = \tfrac{1}{3} R(f^2 + ff^*) + (TE) + (TE)^*, \tag{38}$$

worin

$$\begin{aligned} (TE) &= T^{\varkappa\lambda\mu\nu} E_{\varkappa\lambda\mu\nu} = T^{\varkappa\lambda\mu\nu}(f_{\varkappa\lambda} f_{\mu\nu} + f^*_{\varkappa\lambda} f^*_{\mu\nu}), \\ (TE)^* &= T^{\varkappa\lambda\mu\nu} E^*_{\varkappa\lambda\mu\nu} = T^{\varkappa\lambda\mu\nu}(f^*_{\varkappa\lambda} f_{\mu\nu} + f_{\varkappa\lambda} f^*_{\mu\nu}) = 2 T^{\varkappa\lambda\mu\nu} f^*_{\varkappa\lambda} f_{\mu\nu} \end{aligned}$$

ist. Die Trennung erweist sich nötig sowohl mit Rücksicht auf die Scheidung des Reellen vom Imaginären, als auch darauf, daß $(TE)^*$ bei Umkehrung des Schraubensinnes sein Vorzeichen ändert, während (TE) erhalten bleibt.

Aus dem Werte von $R^{\varkappa\lambda\mu\nu} F_{\varkappa\lambda\mu\nu}$ erhält man, wie oben angegeben, den von $\dfrac{R}{2} + (e_{23} + e_{14})$ nach Division durch $2(f^2 + ff^*)$. Also ist

$$\frac{R}{2} + (e_{23} + e_{14}) = \frac{R}{6} + \frac{TE + (TE)^*}{2(f^2 + ff^*)}. \tag{39}$$

Setzt man das in (30) ein, so erhält man die nur Skalare enthaltende Gleichung

$$e^2 + ee^* + \left[\frac{R}{3} + \frac{TE + (TE)^*}{f^2 + ff^*}\right]^2 = W_6 + 2 W_4 + W_3. \tag{40}$$

In dieser Gleichung sind aber zwei enthalten, die durch Scheidung des Reellen vom Imaginären oder des Teiles, der bei Änderung des Schrauben-

sinnes ungeändert bleibt, von dem, der sein Vorzeichen wechselt, entstehen. Die Trennung der beiden Teile ist leicht, hat aber für uns kein großes Interesse; sie zeigt die Zurückführung der beiden Skalare e^2 und ee^* auf andere des gemischten elektromagnetischen und Schwerefeldes.

§ 4. Der Vektor $q_\varkappa$ und das zu ihm gehörige Feld $q_{\varkappa\lambda}$. Ebenso wie im letzten Teile des vorigen Paragraphen aus den Gleichungen (19) bis (27) der Sechservektor $e_{\varkappa\lambda}$ sich in einzelnen Teilen und in seinen Skalaren e^2 und ee^* berechnen ließ, kann man das gleiche auch von dem Sechservektor $q_{\varkappa\lambda} = (q_\varkappa)_\lambda - (q_\lambda)_\varkappa$ sagen. Man braucht nur in den rechten Seiten der genannten Gleichungen überall die q_{ab} zu setzen, wie es in den mit zwei Strichen bezeichneten Fassungen dieser Gleichungen bereits geschehen ist. Dann erhält man nach genau demselben Verfahren Ausdrücke für den Sechservektor q_{ab} und seine Skalare q^2 und qq^*. So entsteht statt der Gleichung (30) die folgende

$$\tfrac{1}{3} R^2 - \tfrac{1}{4}(q^2 + qq^*) - \tfrac{1}{6}(q_{23} + q_{14})^2 = W_6 + 2W_4 + W_3 \qquad (41)$$

und statt (39)

$$\frac{i}{3}(q_{23} + q_{14}) = \frac{(TE) + (TE)^*}{2(f^2 + ff^*)}. \qquad (42)$$

Aus ihnen ergibt sich ähnlich wie (40)

$$q^2 + qq^* = \tfrac{4}{3} R^2 - 4(W_6 + 2W_4 + W_3) + \tfrac{3}{2}\left[\frac{(TE) + (TE)^*}{f^2 + ff^*}\right]^2, \qquad (43)$$

die ähnlich wie (40) in zwei Gleichungen für q^2 und qq^* zerfällt, die ich nicht allgemein, aber für den Fall, daß die letzte Klammer verschwindet, wenn also entweder (34) oder (36) gilt, hinschreiben will:

$$\left.\begin{aligned} q^2 &= \tfrac{4}{3} R^2 - 4(W_6 + W_3), \\ qq^* &= -8 W_4. \end{aligned}\right\} \qquad (44)$$

In diesem Falle verschwindet auch die rechte Seite von (42); dann ist aber

$$(f_{23} + f_{14})(q_{23} + q_{14}) + (f_{31} + f_{24})(q_{31} + q_{24}) + (f_{12} + f_{34})(q_{12} + q_{34}) = 0$$

oder

$$f_{\varkappa\lambda} q^{\varkappa\lambda} + f^*_{\varkappa\lambda} q^{\varkappa\lambda} = (f \cdot q) + (f \cdot q)^* = 0. \qquad (45)$$

[Verschwindet die rechte Seite von (42) nicht, so ist die 0 durch $\frac{3(TE) + 3(TE)^*}{\sqrt{-2(f^2 + ff^*)}}$ zu ersetzen.] Natürlich kann man hier trennen und sowohl $(f \cdot q)$ als auch $(f \cdot q)^* = 0$ setzen.

Durch diese Festsetzung ist dann die Orientierung des Tensors $q_{\varkappa\lambda}$ gegeben, der sich nach der von $f_{\varkappa\lambda}$ richtet, durch die Gleichungen (44) seine Größe. Die Gleichungen (44) und (45) [oder diejenigen, die an ihre Stelle treten, wenn (42) rechts nicht 0 hat] bestimmen zwar die sechs Komponenten von $q_{\varkappa\lambda}$ nicht eindeutig, da die Zahl der Gleichungen nur vier ist, wohl aber die vier Komponenten von $q_\varkappa$, für die sie Differentialgleichungen darstellen. Da die Trennung des Reellen vom Imaginären in derselben Weise erfolgt wie die des vom Schraubensinn abhängigen Teiles vom davon unabhängigen Teile, bestehen nur die beiden Möglichkeiten, daß die räumlichen Komponenten von $q_\varkappa$ reell, die zeitliche imaginär zu setzen ist, oder umgekehrt. In beiden Fällen wird nämlich q^2 reell, qq^* imaginär; die Produkte $(f \cdot q)$ und $(f \cdot q)^*$ richten sich dagegen nicht nur nach der Beschaffenheit von $q_{\varkappa\lambda}$, sondern auch nach der von $f_{\varkappa\lambda}$. Die ist aber derart, daß gerade die zeitlichen Komponenten reell, die räumlichen imaginär sind. Trotzdem ist damit die Reellität von $q_{\varkappa\lambda}$ nicht bestimmt, da die rechte Seite von (45) entweder 0 ist oder auch, wenn sie von 0 verschieden sein sollte, die Verteilung des reellen und des imaginären Teiles der rechten Seite auf die Produkte $(f \cdot q)$ und $(f \cdot q)^*$ in doppelter Weise erfolgen kann. Nun wechselt zwar $(f \cdot q)$ sein Zeichen nicht bei Änderung des Schraubensinnes, wohl aber $(f \cdot q)^*$; aber auch dadurch ist die Verteilung des Ausdruckes auf der rechten Seite nicht gegeben, da er eine Quadratwurzel enthält, die bei Änderung des Schraubensinnes ihr Vorzeichen ändern kann oder nicht.

Es bleibt daher nach diesen Gleichungen unbestimmt, ob die Reellitätsverhältnisse von $q_{\varkappa\lambda}$ dieselben sind wie die von $f_{\varkappa\lambda}$ oder gerade entgegengesetzt. Man müßte also den Vierervektor $q_\varkappa$ untersuchen. Dieser ist durch die Gleichungen (9) oder die diesen unmittelbar vorhergehenden gegeben. Leider treten in diesem die Riccischen Rotationskoeffizienten γ_{abc} auf, über deren Reellitätsverhältnisse in unserem Problem nichts bekannt ist, da auch über die der $h_a^\varkappa$ nichts ausgesagt werden kann. Diese $h_a^\varkappa$ genügen nämlich ebenso wie die $\alpha_N^\varkappa$ in I genau 16 Gleichungen, nämlich zunächst den zehn Gleichungen (14) auf S. 409 in I, dann den vier Gleichungen (4) und den zwei Gleichungen (5) in dieser Arbeit. Die letzten sechs lassen es unmöglich erscheinen, für die $h_a^\varkappa$ etwa so einfache Reellitätsverhältnisse anzunehmen, wie Einstein es — für seine Theorie natürlich mit Recht — tut; sie gehen vielmehr aus solchen durch komplexe Drehungen hervor. Also auch die Gleichungen (9) versagen bei der Bestimmung der Reellität von $q_\varkappa$; es bleibt als einzige Hoffnung die Ermittlung von Div q_{IV} nach Gleichung (18); es ist mir aber bisher noch nicht gelungen, dieser

Gleichung eine kovariante Gestalt zu geben; das wäre wohl nur in der Weise möglich, daß man die Gleichungen (16) bis (18) quadriert und addiert; die Summe der Quadrate der rechten Seiten von (16) und (17) läßt sich bestimmen, da sowohl $e^2 + ee^*$ als auch $e_{23} + e_{14}$ auf bekannte Skalare zurückgeführt ist; aber das gleiche muß auch für die Summe der Quadrate der linken Seiten in diesen drei Gleichungen noch geleistet werden. Die Reellität von q bleibt also vorläufig unentschieden.

Dagegen kann Endgültiges über das Verhalten von q bei Umänderung der Eichung gesagt werden. Geht nämlich hierbei $g_{\varkappa\lambda}$ in $g'_{\varkappa\lambda} = \alpha g_{\varkappa\lambda}$ über, so wird

$$h'_{n,\varkappa} = \sqrt{\alpha}\, h_{n,\varkappa}, \quad h'^{\varkappa}_{n} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}\, h^{\varkappa}_{n}$$

und

$$\gamma'_{abc} = (h'_{a,\lambda})_{\mu}\, h'^{\lambda}_{b}\, h'^{\mu}_{c} = h'^{\lambda}_{b}\, h'^{\mu}_{c} \left(\frac{\partial}{\partial x^{\mu}}\, h'_{a,\lambda} - \begin{bmatrix} \lambda\mu \\ \nu \end{bmatrix}' h'^{\nu}_{a} \right),$$

$$\gamma'_{abc} = \frac{1}{\alpha}\, h^{\lambda}_{b} h^{\mu}_{c} \left(\frac{\partial}{\partial x^{\mu}}\, h_{a,\lambda} \sqrt{\alpha} - \frac{1}{2\sqrt{\alpha}}\, h^{\nu}_{a} \left[\frac{\partial \alpha g_{\lambda\nu}}{\partial x^{\mu}} + \frac{\partial \alpha g_{\mu\nu}}{\partial x^{\lambda}} - \frac{\partial \alpha g_{\lambda\mu}}{\partial x^{\nu}} \right] \right),$$

$$\gamma'_{abc} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}\, h^{\lambda}_{b} h^{\mu}_{c} \left(\frac{\partial h_{a,\lambda}}{\partial x^{\mu}} - \frac{1}{2}\, h^{\nu}_{a} \left[\frac{\partial g_{\lambda\nu}}{\partial x^{\mu}} + \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^{\lambda}} - \frac{\partial g_{\lambda\mu}}{\partial x^{\nu}} \right] \right.$$
$$\left. - \frac{1}{2}\, h_{a,\mu} \frac{\partial \lg \alpha}{\partial x^{\lambda}} + \frac{1}{2}\, h^{\nu}_{a} g_{\lambda\mu} \frac{\partial \lg \alpha}{\partial x^{\nu}} \right),$$

$$\gamma'_{abc} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \left[\gamma_{abc} - \frac{1}{2}\, \delta_{ac} h^{\lambda}_{b} \frac{\partial \lg \alpha}{\partial x^{\lambda}} + \frac{1}{2}\, \delta_{bc} h^{\lambda}_{a} \frac{\partial \lg \alpha}{\partial x^{\lambda}} \right]$$
$$\left(\delta_{pq} \begin{cases} = 1 & \text{für } p = q \\ = 0 & \text{für } p \neq q \end{cases} \right).$$

Prüft man daraufhin die Gleichungen (4), so zeigt sich ihre Eichinvarianz, da sich sämtliche γ_{abc} einfach mit $1/\sqrt{\alpha}$ multiplizieren, mit Ausnahme derjenigen, die zwei gleiche Indizes haben. Aber deren Beiträge heben sich in jeder Gleichung auf. Dasselbe gilt von den Definitionsgleichungen für die kontravarianten $q^{\varkappa}$, die sich daher bei der Umeichung mit α^{-1} multiplizieren, da ja auch die $h^{\varkappa}_{a}$ den Faktor $\alpha^{-1/2}$ erhalten. Die kovarianten Komponenten $q_{\varkappa}$ und daher auch die Rotationen $q_{\varkappa\lambda}$ sind also eichinvariant, während die Skalare q^2 und qq^* das Eichgewicht -2 erhalten, da sie sich bei der Umeichung mit α^{-2} vervielfachen. Das letztere gilt dann ebenso für die Produkte $(f \cdot q)$ und $(f \cdot q)^*$ und daher nach (45) auch für den Ausdruck $(f^2 + ff^*)^{-1/2} [(TE) + (TE)^*]$. Ersetzt man in diesem den Exponenten $-\frac{1}{2}$ durch -1, so wird das Eichgewicht gleich -1 und bei der Erhebung ins Quadrat wieder -2. Dann zeigt aber die

Gleichung (43), daß auch das Eichgewicht des nur aus Gravitationsskalaren bestehenden Ausdrucks

$$R^2 - 3\,(W_6 + 2\,W_4 + W_3)$$

auch gleich -2 ist, und das gleiche gilt bei der Zerfällung in das Reelle und Imaginäre für jeden der dabei entstehenden Teile $R^2 - 3\,(W_6 + W_3)$ und W_4.

Würde man diese letzten Ausdrücke als Weltfunktion in das Wirkungsintegral einsetzen, dessen Variation die Feldgleichungen liefert, so würde dieses und daher auch die Feldgleichungen, die nur Gravitationsgrößen enthalten, eichinvariant. Man käme also auf diese Weise einfacher zu eichinvarianten reinen Gravitationsgleichungen, als ich es in meiner diesbezüglichen Arbeit† gezeigt habe, da es mir damals nur auf dem Umweg über Differentialgleichungen gelungen war, zu solchen Gleichungen zu gelangen. Ob allerdings die auf die neue Weise erhaltenen Schweregleichungen einfach wären, müßte besonders untersucht werden. Wahrscheinlich ist W_4 als Weltfunktion wegen seiner Abhängigkeit vom Schraubensinn ungeeignet; es wird sich wohl so wie ff^* verhalten, bei dessen Wahl als Weltfunktion die Feldgleichungen identisch verschwinden.

§ 5. Berechnung des Massengliedes $Q_{\pm}$. Nun sind sämtliche Vorbereitungen erledigt, um auch die Summe $Q_+ + Q_-$ zu berechnen. Dazu gehe ich aber nicht von der Schlußgleichung (31) in I aus, sondern greife auf (27) auf S. 416 zurück. Durch Addition und Multiplikation mit γ erhalte ich daraus:

$$\begin{aligned} Q_+ + Q_- = \sqrt{\gamma}\,[&h_1^\mu\,(a_{\mathrm{I}} + a_{\mathrm{IV}})_\mu - i h_4^\mu\,(a_{\mathrm{I}} - a_{\mathrm{IV}})_\mu - i h_2^\mu\,(a_{\mathrm{II}} + a_{\mathrm{III}})_\mu \\ &+ h_3^\mu\,(a_{\mathrm{II}} - a_{\mathrm{III}})_\mu] + \tfrac{1}{2}\gamma\,\{(a_{\mathrm{I}} + a_{\mathrm{IV}})\,[(a_{\mathrm{I}} + a_{\mathrm{IV}}) - (c_{\mathrm{I}} + c_{\mathrm{IV}})] \\ &- (a_{\mathrm{I}} - a_{\mathrm{IV}})\,[(a_{\mathrm{I}} - a_{\mathrm{IV}}) - (c_{\mathrm{I}} - c_{\mathrm{IV}})] - (a_{\mathrm{II}} + a_{\mathrm{III}})\,[(a_{\mathrm{II}} + a_{\mathrm{III}}) \\ &- (c_{\mathrm{II}} + c_{\mathrm{III}})] + (a_{\mathrm{II}} - a_{\mathrm{III}})\,[(a_{\mathrm{II}} - a_{\mathrm{III}}) - (c_{\mathrm{II}} - c_{\mathrm{III}})]\}\,. \end{aligned}$$

In diese Gleichungen setze man die Ausdrücke aus (10) und (11) ein und beachte zunächst, daß sich der Eichfaktor γ überall, auch bei der Differentiation wegen der in den c enthaltenen $(\lg\gamma)_\mu$ weghebt. Nach vielfachen Umformungen, bei welchen die Regel††

$$\begin{aligned} R_{ijkl} = (\gamma_{ijk})_l - (\gamma_{ijl})_k = &\frac{\partial \gamma_{ijk}}{\partial x^\mu}\,h_l^\mu - \frac{\partial \gamma_{ijl}}{\partial x^\mu}\,h_k^\mu + \gamma_{ijm}\,(\gamma_{mkl} - \gamma_{mlk}) \\ &+ \gamma_{mil}\,\gamma_{mjk} - \gamma_{mik}\,\gamma_{mjl} \end{aligned}$$

† E. Reichenbächer, Eichinvariante Gravitationsgleichungen. ZS. f. Phys. **45**, 663, 1927.

†† Vgl. V. Fock, Geometrisierung der Diracschen Theorie des Elektrons. ZS. f. Phys. **57**, 261, 1929, Formel (49) auf S. 271. Dieser Arbeit verdanke ich die Anregung, auf orthogonale Koordinaten umzurechnen.

beachtet werden muß, erhält man die Gleichung

$$Q_+ + Q_- = \frac{1}{2}\,\mathrm{Div}\, f_{\mathrm{IV}}\dagger + \frac{1}{8}(f_{\mathrm{IV}}^2 + q_{\mathrm{IV}}^2)\dagger + \frac{i}{2}(q_{14} + q_{23}) - 2\,(R_{1414} + R_{2314} + R_{1423} + R_{2323}).$$

Der Wert der letzten Klammer ist in (27″) gegeben; setzt man ihn ein, so bekommt man

$$Q_+ + Q_- = \frac{1}{2}\,\mathrm{Div}\, f_{\mathrm{IV}} + \frac{1}{8}(f_{\mathrm{IV}}^2 + q_{\mathrm{IV}}^2) + \frac{i}{2}(q_{14} + q_{23}) - \frac{1}{3}R - \frac{2}{3}\,i\,(q_{14} + q_{23}), \tag{46}$$

wofür man natürlich auch schreiben kann

$$Q_+ + Q_- = \frac{1}{2}\,\mathrm{Div}\, f_{\mathrm{IV}} + \frac{1}{8}(f_{\mathrm{IV}}^2 + q_{\mathrm{IV}}^2) - \frac{1}{3}R - \frac{i}{6}(q_{14} + q_{23}). \tag{46'}$$

Addiert und subtrahiert man dies mit

$$Q_+ - Q_- = \frac{1}{2}\,\mathrm{Div}\, q_{\mathrm{IV}} + \frac{1}{4}(f \cdot q)_{\mathrm{IV}} - \frac{i}{2}(f_{14} + f_{23}), \tag{13}$$

so erhält man nach Division durch 2 entweder

$$Q_\pm = \frac{1}{4}\,\mathrm{Div}\,(f \pm q)_{\mathrm{IV}} + \frac{1}{16}(f \pm q)_{\mathrm{IV}}^2 - \frac{1}{6}R\mp\frac{i}{4}[(f_{14}\mp q_{14}) + (f_{23}\mp q_{23})] - \frac{i}{3}(q_{14} + q_{23}) \tag{47}$$

oder

$$Q_\pm = \frac{1}{4}\,\mathrm{Div}\,(f_\pm q)_{\mathrm{IV}} + \frac{1}{16}(f \pm q)_{\mathrm{IV}}^2 - \frac{1}{6}R\mp\frac{i}{4}(f_{14}+f_{23}) - \frac{i}{12}(q_{14}+q_{23}). \tag{47'}$$

Dem kann man unter Berücksichtigung der Bedeutung der f und der q [(3′) und (3)] und der Werte von $f_{14}+f_{23}$ und $q_{14}+q_{23}$ die Gestalt geben:

$$Q_\pm = [\tfrac{1}{2}\varepsilon_\pm\,\mathrm{Div}\,\varphi_\pm + \tfrac{1}{4}\varepsilon_\pm^2(\varphi_\pm)^2 - \tfrac{1}{6}R] \mp \frac{i}{2}\varepsilon_\mp(\varphi_{14\mp} + \varphi_{23\mp}) - \frac{(TE) + (TE)^*}{2(f^2 + ff^*)} \tag{48}$$

oder

$$Q_\pm = [\tfrac{1}{2}\varepsilon_\pm\,\mathrm{Div}\,\varphi_\pm + \tfrac{1}{4}\varepsilon_\pm^2(\varphi_\pm)^2 - \tfrac{1}{6}R] \mp \sqrt{-\frac{1}{32}(f^2 + ff^*)} - \frac{(TE) + (TE)^*}{8(f^2 + ff^*)}. \tag{48'}$$

Bei Gültigkeit der Gleichungen (34) oder (36) verschwindet jeweils das letzte Glied, und beide Fassungen werden völlig übereinstimmend.

† Bezüglich der Bedeutung des Index IV vgl. Gleichung (13).

Das Glied $\frac{i}{2}\varepsilon_{\mp}(\varphi_{14\mp}+\varphi_{23\mp})$ oder $\sqrt{-\frac{1}{32}(f^2+ff^*)}$ enthält den Elektronendrall; es muß auffallen, daß das Vorzeichen im Index von φ sich gegen die erste Klammer gerade umkehrt. Die Wahl des Vorzeichens des Dralls selbst ist von diesem Vorzeichen (von φ) unabhängig, so daß in der Tat Q vierwertig herauskommt. Das erkennt man am besten in der letzten Fassung.

In bezug auf die erste Klammer möge noch bemerkt werden, daß sie gerade den durch -6 dividierten Wert des Weylschen F darstellt, wobei zu beachten ist, daß Weyl das Vorzeichen von R entgegengesetzt gewählt hat. Da in der Tat alle anderen Teile von $Q_{\pm}$ das Eichgewicht $-\frac{1}{2}$ haben, muß das gleiche auch für die erste Klammer herauskommen; es ist aber interessant, wie dies geschieht.

Durch Einsetzen des Wertes für Q in die Wellengleichung (8) auf S. 405 in I erhält diese die Gestalt

$$\left[\text{Div Grad}+\frac{1}{2}(f^{\varkappa}\pm q^{\varkappa})\frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}}+\frac{1}{4}\,\text{Div}\,(f\pm q)_{\text{IV}}\right.$$
$$\left.+\frac{1}{16}(f\pm q)^2_{\text{IV}}-\frac{1}{6}R\mp\sqrt{-\frac{1}{32}(f^2+ff^*)}-\frac{(TE)+(TE)^*}{8(f^2+ff^*)}\right]\psi=0 \quad (49)$$

oder

$$\left[\text{Div Grad}+\varepsilon_{\pm}\varphi^{\varkappa}_{\pm}\frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}}+\frac{1}{2}\varepsilon_{\pm}\,\text{Div}\,\varphi_{\pm}\right.$$
$$\left.+\frac{1}{4}\varepsilon^2_{\pm}(\varphi_{\pm})^2-\frac{1}{6}R\mp\sqrt{-\frac{1}{32}(f^2+ff^*)}-\frac{(TE)+(TE)^*}{8(f^2+ff^*)}\right]\psi=0. \quad (49')$$

Vergleicht man diese mit der speziell-relativistischen Form der Wellengleichung

$$\Box\psi-\frac{4\pi ie}{hc}\varphi^{\varkappa}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial x^{\varkappa}}-\frac{4\pi^2}{h^2}\left(\frac{e^2}{c^2}\varphi^2+\mu_0^2c^2\right)\psi=0,$$

so erkennt man, daß man, um den Vergleich herzustellen, zunächst

$$\varepsilon_{\pm}=-\frac{4\pi ie}{hc} \quad (50)$$

zu setzen hat. Dann ist die Übereinstimmung in den Gliedern mit $\varphi^{\varkappa}\frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}}$ und φ^2 erreicht. Aber während in der speziellen Fassung die Möglichkeit der Umladung des Elementarteilchens dadurch gegeben war, daß man nur gleichzeitig mit dem Vorzeichen von e das von i zu wechseln brauchte, was grundsätzlich gestattet ist, wenn nicht dies Vorzeichen schon irgendwie

festgelegt ist, scheint mir eine solche Umladung in der Fassung (49) nicht mehr möglich zu sein. Das Glied mit $q^\varkappa \frac{\partial}{\partial x^\varkappa}$ spaltet ja jetzt auf, da $\varepsilon q^\varkappa$ durch $\frac{1}{2}(f^\varkappa \pm q^\varkappa)$ ersetzt wird. An Stelle eines Potentials treten also jetzt deren zwei, von denen nur eins (oder das von ihm erzeugte Feld) vorgegeben ist, während das andere ($q^\varkappa$) aus ihm und dem Gravitationsfeld herleitbar ist. Die Sachlage scheint mir die zu sein, daß wir zwischen dem beliebig anzusetzenden, felderzeugenden Fremdpotential $f^\varkappa$ und dem der Größe nach durch das Gravitationsfeld, der Orientierung nach durch das $f_{\mu\nu}$-Feld bestimmten Eigenpotential $q^\varkappa$ der Elementarteilchen zu unterscheiden haben, das sich additiv oder subtraktiv dem Fremdpotential $f^\varkappa$ hinzufügt. Schon dadurch scheinen mir zwei verschiedene Elementarteilchen gegeben zu sein, die sich durch das Vorzeichen des Eigenpotentials, also ihrer Ladung, unterscheiden, was durch keine Transformation der Wellengleichung ausgelöscht werden kann.

Der Vergleich der Wellengleichungen besagt aber weiter, daß das Quadrat der Ruhemasse des Elementarteilchens

$$\mu_0^2 = \frac{h^2}{4\pi^2 c^2}\left[\frac{1}{6}R \pm \sqrt{-\frac{1}{32}(f^2+ff^*)} + \frac{(TE)+(TE)^*}{8(f^2+ff^*)} - \frac{1}{4}\,\mathrm{Div}\,(f \pm q)_{\mathrm{IV}}\right] \quad (51)$$

zu setzen ist. Hierin bedeutet die Quadratwurzel den Drall, den man ja gewöhnlich nicht mit in die Masse hineinrechnet, der aber doch eine Veränderung der Gesamtenergie hervorbringt, die die Schwingungszahl oder die Wellenlänge der Spektrallinien verschiebt. Von seiner Doppeldeutigkeit unabhängig ist aber noch eine zweite durch $\pm \frac{1}{4}\,\mathrm{Div}\,q_{\mathrm{IV}}$ gegeben, das sicherlich nicht einfach willkürlich gleich 0 gesetzt werden darf, da es den durch Gleichung (18) gegebenen Wert hat. Andererseits besteht die Zweiwertigkeit des Spingliedes auch dann, wenn, wie im Falle der speziellen Relativitätstheorie, q und damit Div q gleich 0 ist; damit wird die Unabhängigkeit des Vorzeichens des Spingliedes von dem von Div q deutlich.

Das Glied mit den Produkten (TE) und $(TE)^*$ wird wohl in allen praktischen Fällen verschwinden, da wahrscheinlich die Gleichungen (34) und (36) gelten werden; aber wenn dies auch nicht der Fall wäre, würde dies Glied zwar die Ausrechnung erschweren, prinzipiell aber an der Deutung nichts ändern.

Schließlich ist noch dazu Stellung zu nehmen, daß in das Massenglied reelle und imaginäre Größen eingehen. Aber die imaginären Teile können dadurch zum Verschwinden gebracht werden, daß man eine passende Festsetzung von Div f_{IV} macht. Wegen des imaginären ε (50) wird auch Div f_{IV}

imaginär und kann passend so bestimmt werden, daß alle imaginären Glieder in (51) verschwinden, insbesondere auch der imaginäre Teil des Drallgliedes, das imaginäre elektrische Moment, das sich neben dem reellen magnetischen herausstellt und schon Dirac störend aufgefallen war. Man hat damit nichts Rechtes anzufangen gewußt; ich möchte daher vorschlagen, es durch passende Wahl des Wertes von Div f zu beseitigen. Es ist doch keineswegs nötig, an der Maxwellschen Festsetzung, daß Div f_{IV} verschwinden soll, festzuhalten; denn, wenn sie sich auch überall im Felde bewährt, kann sie doch, wo es sich um die Materieteilchen handelt, durch eine andere ersetzt werden. Natürlich müßte auch ein etwaiger Beitrag der (TE)-Glieder zum imaginären Teile von μ_0^2 mit beseitigt werden.

Zweifelhaft ist die Beschaffenheit von Div q_{IV}. Hat q dieselben Reellitätsverhältnisse wie f, so ist auch Div q_{IV} imaginär und kann durch passende Wahl von Div f_{IV} zum Verschwinden gebracht werden, die dann natürlich für die positiven Elementarteilchen anders ausfällt als für die negativen; eine solche Verschiedenheit ist ja aber auch, wenn auch in geringerem Betrage, für die Teilchen mit verschiedenem Vorzeichen des Dralls nötig. Es ist natürlich möglich, den Wert von Div f_{IV} für jedes einzelne Teilchen besonders vorzuschreiben; aber es muß bedacht werden, daß, wenn Div q_{IV} imaginär wird und durch Div f_{IV} zum Verschwinden gebracht wird, die Verschiedenheit der Masse ebenfalls verschwinden würde. Aber es tritt dann eine andere Verschiedenheit durch das Glied $\pm \frac{1}{8}(fq)_{\text{IV}}$ auf, das in φ^2 versteckt ist. Wird Div q_{IV} imaginär, so wird dies Glied reell und muß zur Erklärung der Massenverschiedenheit der positiven und negativen Elementarteilchen herangezogen werden. Günstig für diese Erklärung ist, daß es auch vom Vorzeichen von q, des Eigenpotentials, abhängt, ungünstig aber seine gleichzeitige Abhängigkeit vom felderzeugenden Fremdpotential f.

Ist Div q_{IV} dagegen reell, so erklärt es allein die Massenverschiedenheit; eine Abhängigkeit vom Fremdpotential ist nur noch indirekt vorhanden, da $f_{\mu\nu}$ die Orientierung von $q_{\mu\nu}$ vorschreibt, was aber bei der Größenbestimmung von Div q_{IV} sich wegheben kann. In diesem Falle wird das Produkt $\pm \frac{1}{8}(f \cdot q)_{\text{IV}}$ imaginär und muß durch die Wahl von Div f_{IV} mit beseitigt werden.

Weil die Reellität von Div q_{IV} noch nicht erkannt ist, muß die Frage offen gelassen werden, welcher der beiden Fälle zutrifft. Gefühlsmäßig möchte ich mich mehr für den letzten, daß also Div q_{IV} reell wird, entscheiden; aber erst die endgültige Ausrechnung nach (18) kann das letzte Wort sprechen.

Zusammenfassung. Das Glied nullter Ordnung, das in der durch die Zweikomponententheorie abgeleiteten Wellengleichung zweiter Ordnung auftritt, ist auf geschlossene Form gebracht worden. Seine Vierwertigkeit ist klarer herausgearbeitet worden.

Die schon in den Gliedern erster Ordnung auftretende Aufspaltung ist auf das Auftreten eines Eigenpotentials q^x zurückgeführt, das zu dem felderzeugenden Fremdpotential f^x additiv oder subtraktiv hinzutritt und so schon in diesen Gliedern einen Unterschied zwischen positiv und negativ geladenen Elementarteilchen hervorbringt. Eine freiwillige oder erzwungene Umladung erscheint ausgeschlossen. Das Fremdpotential, das das Feld erzeugt, in dem sich das Elementarteilchen bewegt, kann natürlich seinerseits mit dem Eigenpotential anderer Teilchen identisch oder aus vielen solcher Eigenpotentiale zusammengesetzt sein.

Der Massenunterschied zeigt sich abhängig vom Vorzeichenwechsel des Eigenpotentials. Gänzlich aufgeklärt wird die Frage der Massenverschiedenheit erst durch die Berechnung der Divergenz des Eigenpotentials, die vorbereitet ist.

Das Eigenpotential zeigt sich abhängig in seiner Größe vom Gravitationsfeld und in seiner Einstellung vom fremden elektromagnetischen Feld. Durch die erste Eigenschaft erinnert es etwas an die Einsteinsche Theorie vom Fernparallelismus, doch ist es anders definiert; diese Definition ist durch die Zweikomponententheorie erzwungen. Die Einsteinschen Beinkomponenten scheinen keine selbständige Bedeutung zu haben, sondern nur die Rolle als Hilfsgrößen zu spielen.

Durch verschiedene Berechnungsweisen ergeben sich eine Reihe von Beziehungen zwischen den Skalaren des gemischten elektromagnetischen und Schwerefeldes; die Weylsche Krümmung F spielt als eichkovariante Größe eine Rolle beim Aufbau des Gliedes nullter Ordnung in der Wellengleichung; daneben ergeben sich überraschenderweise solche eichkovarianten Größen, in die nur das Schwerefeld eingeht.

Die im Gliede nullter Ordnung auftretenden imaginären Teile, insbesondere auch das störende elektrische Moment, können durch einen passenden Ansatz für die Divergenz des Feldpotentials, der beliebig gewählt werden kann, beseitigt werden.

Sieht man von dem Term $-\frac{1}{8}(f^2 + ff^*)^{-1}[(TE) + (TE)^*]$ ab, der durch eine geeignete Wahl der Feldgleichungen zum Verschwinden gebracht

werden könnte, so lauten die Wellengleichungen für die zwei Komponenten $\psi_\pm$:

$$\left[\text{Div Grad} + \frac{1}{2}(f^\varkappa + q^\varkappa)\frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + \frac{1}{4}\,\text{Div}\,(f+q)_{\text{IV}} + \frac{1}{16}(f+q)^2_{\text{IV}} - \frac{1}{6}R \mp \sqrt{-\frac{1}{32}(f^2 + ff^*)}\right]\psi_+ = 0,$$

$$\left[\text{Div Grad} + \frac{1}{2}(f^\varkappa - q^\varkappa)\frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + \frac{1}{4}\,\text{Div}\,(f-q)_{\text{IV}} + \frac{1}{16}(f-q)^2_{\text{IV}} - \frac{1}{6}R \pm \sqrt{-\frac{1}{32}(f^2 + ff^*)}\right]\psi_- = 0.$$

Das Zeichen des Spingliedes $\sqrt{-\frac{1}{32}(f^2 + ff^*)}$ kann beliebig gewählt werden; dadurch kommt sowohl für das positive wie für das negative Teilchen die dem Drall zugeschriebene Aufspaltung heraus. Der Drall ist in seiner Größe nur von dem Fremdpotential abhängig; er besteht also nur aus einer Reaktion des Teilchens auf das Feld und verschwindet außerhalb des Feldes.

Zur Thermodynamik von Systemen mit mehreren Gleichgewichten. II.

Von N. v. Raschevsky in Pittsburgh, Pa.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Januar 1930.)

Es wird eine strenge Behandlung des in einer vorhergehenden Abhandlung betrachteten Falles einer reversiblen Reaktion zwischen zwei der van der Waalsschen Gleichung gehorchenden Stoffen gegeben. Die vorher angedeuteten Ergebnisse bezüglich des Vorhandenseins von zwei Gleichgewichtszuständen und des Auftretens gewisser Hystereseeffekte werden bestätigt und an einem rechnerischen Beispiel illustriert. Die Möglichkeit einer Komplikation durch das Zerfallen des Systems in zwei koexistierende Phasen wird untersucht. Es wird auf eine interessante Konsequenz hingewiesen, welche aus der Annahme einer Möglichkeit von solchen mehrfachen Gleichgewichten bei den Teilchen einer kolloidalern Lösung folgt.

Vor kurzem haben wir in mehreren Abhandlungen* auf gewisse Hystereseerscheinungen hingewiesen, welche in solchen physikalisch-chemischen Systemen auftreten müssen, die mehrere Gleichgewichte bei gegebenen äußeren Bedingungen haben können, deren Zustand, mit anderen Worten, durch die äußeren Bedingungen nicht eindeutig festgelegt ist. In II haben wir rein formal einige eigentümliche Hystereseerscheinungen dieser Art betrachtet mit besonderer Rücksicht auf mögliche Anwendungen auf dem Gebiet der Biologie. In III haben wir versucht, die einfachsten Fälle solcher Hystereseerscheinungen molekular-kinetisch zu deuten, und wiesen darauf hin, daß im Falle einer reversiblen Reaktion zwischen zwei Gasen oder gelösten Stoffen, deren Zustand durch die van der Waalssche Gleichung bestimmt ist, im allgemeinen zwei stabile homogene Zustände vorhanden sein können. Diese Betrachtungen waren aber mehr qualitativer Natur, und es wurden dabei auch gewisse physikalisch nicht ganz zulässige vereinfachende Annahmen gemacht, nämlich die, daß nur für einen der reagierenden Stoffe die van der Waalssche Gleichung gilt, für den anderen dagegen die ideale Gasgleichung. Auch wurde dort angenommen, daß das System stets aus einer homogenen Phase besteht, während man doch bei Zugrundelegung der van der Waalsschen Gleichung auch mit der Möglichkeit einer Scheidung in zwei koexistierende Phasen rechnen muß, was sicher die Verhältnisse kompliziert. Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die erwähnten Lücken auszufüllen und eine strengere Theorie solcher Systeme zu entwickeln.

* ZS. f. Phys. **53**, 102, 1929; **58**, 523, 1929; **59**, 562, 1930; **60**, 237, 1930. Zitiert entsprechend als I, II, III und IV.

§ 1. Wir betrachten wieder zwei Stoffe A und B, zwischen welchen eine reversible Reaktion

$$A \rightleftarrows B \tag{1}$$

von solcher Art besteht, daß aus ν_1 Molekülen von A, ν_2 Moleküle von B entstehen. Es sei wieder n_1 die Molmenge von A im System, n_2 diejenige von B. Wir haben dann aus der Forderung der Konstanz der Gesamtmasse:

$$\nu_1 n_1 + \nu_2 n_2 = n \ (= \text{Konstante}). \tag{2}$$

Wir führen nun die relative Konzentration von A ein:

$$x = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \tag{3}$$

welche die Zusammensetznng des Systems bestimmt. Aus (2) und (3) erhalten wir:

$$n_1 + n_2 = \frac{n}{\nu_2 + (\nu_1 - \nu_2)\, x}, \tag{4}$$

(4) stellt die dem jeweiligen x entsprechende totale Molekülzahl im System dar.

Die van der Waalssche Zustandsgleichung eines Gemisches, bestehend aus x Mol von A und $(1-x)$ Mol von B, lautet*:

$$(p + \frac{a_x}{v^2})\,(v - b_x) = RT \tag{5}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} a_x &= x^2 a_1 + 2x\,(1-x)\, a_{12} + (1-x)^2 a_2 \\ b_x &= x^2 b_1 + 2x\,(1-x)\, b_{12} + (1-x)^2 b_2 \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

wo a_1, b_1 und a_2, b_2 sich entsprechend auf A und B beziehen und, mindestens annäherend,

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2};\ \sqrt[3]{b_{12}} = \sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2} \tag{7}$$

gilt. Aus (5) haben wir:

$$p = \frac{RT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2}. \tag{8}$$

Da nun

$$p = -\frac{\partial f}{\partial v}$$

ist, wo f die freie Energie eines Grammols bedeutet, so ist die freie Energie eines Mols des betrachteten Gemisches von der Form:

$$f = \varphi - RT \lg\,(v - b_x) - \frac{a_x}{v}, \tag{9}$$

* Geiger-Scheels Handb. d. Phys., Bd. X, S. 139.

wobei φ nur noch von T und x abhängt, nicht aber von v. Um die Abhängigkeit des φ von T und x zu finden, beachten wir, daß f für sehr große v in den Ausdruck für die freie Energie eines Gemisches von zwei idealen Gasen mit der nämlichen relativen Konzentration x übergehen muß. Letzterer aber lautet*:

$$x(c_v T - c_p T \lg T + RT \lg RT - k_1 T + c_1 + RT \lg x)$$
$$+(1-x)[c_v T - c_p T \lg T + RT \lg RT - k_2 T + c_2 + RT \lg(1-x)] - RT \lg v, \quad (10)$$

wo c_v und c_p die spez. Wärmen für konstanten Druck bzw. Volum sind, k_1 und k_2 die Entropiekonstanten von A bzw. B, und c_1 und c_2 entsprechende additive Energiekonstanten. Da für sehr große v (9) in

$$\varphi - RT \lg v$$

übergeht, ergibt der Vergleich mit (10), daß:

$$\varphi = x(\psi_1 + RT \lg x) + [1-x](\psi_2 + RT \lg[1-x]) \quad (11)$$

ist, mit

$$\psi_1 = c_v T - c_p T \lg T + RT \lg RT - k_1 T + c_1 \quad (12)$$

und einem entsprechenden Ausdruck für ψ_2.

Für ein Grammol des Gemisches erhalten wir also:

$$f = x(\psi_1 + RT \lg x) + [1-x](\psi_2 + RT \lg[1-x]) - RT \lg(v - b_x) - \frac{a_x}{v}. \quad (13)$$

Um die gesamte freie Energie des Gemisches zu erhalten, müssen wir dies noch mit der gesamten Molmenge $n_1 + n_2$, welche gemäß (4) auch eine Funktion von x ist, multiplizieren. Wird ferner das Gesamtvolumen V des betrachteten Systems konstant gehalten, so ist $v = v_x$, das spezifische Volumen, welches in (13) eingeht, selbst noch eine Funktion von x. Es ist nämlich nach (4):

$$v_x = \frac{V}{n_1 + n_2} = \frac{V}{n}[v_2 + (v_1 - v_2)x]. \quad (14)$$

Wir erhalten also endgültig für die gesamte freie Energie F unseres Systems den Ausdruck:

$$F = \frac{n}{v_2 + (v_1 - v_2)x}\left\{x(\psi_1 + RT \lg x) + [1-x](\psi_2 + RT \lg[1-x])\right.$$
$$\left. - RT \lg(v_x - b_x) - \frac{a_x}{v_x}\right\}. \quad (15)$$

Zusammen mit (6) und (14) ergibt dies uns die Abhängigkeit der gesamten freien Energie F von x. Die zu beantwortende Frage lautet also: erstens: kann unter diesen Umständen F, als Funktion von x betrachtet,

* M. Planck, Thermodynamik, 5. Aufl., § 237.

mehrere Minima haben? und zweitens: unter welchen Umständen tritt eine Scheidung in zwei Phasen ein, und wieviel Gleichgewichte kann das System dann haben? Wir beschäftigen uns zuerst mit der ersten Frage. Eine direkte analytische Behandlung des Ausdrucks (15) zusammen mit (6) und (14) ist ziemlich umständlich und wenig übersichtlich. Wir können jedoch einen einfachen geometrischen Weg einschlagen.

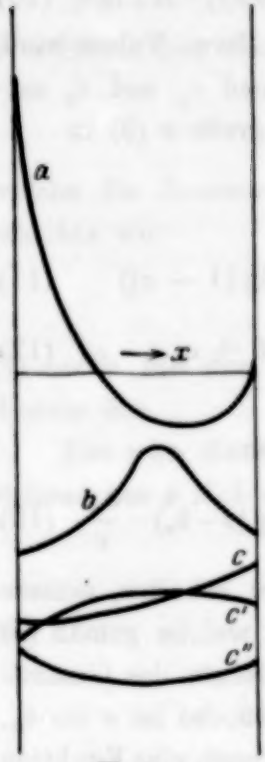


Fig. 1.

Der Ausdruck vor der geschweiften Klammer in (15) verläuft monoton mit x. Wir betrachten nun die verschiedenen Glieder in den geschweiften Klammern. Die ersten zwei Glieder, nämlich

$$x(\psi_1 + RT \lg x) + [1-x](\psi_2 + RT \lg [1-x]) \qquad (16)$$

ergeben eine Kurve von der in Fig. 1, Kurve a, dargestellten Gestalt. Bei $x = 0$ und $x = 1$ hat sie vertikale Tangenten. Die Lage des Minimums ist durch ψ_1 und ψ_2 bestimmt. Beim Wachsen von ψ_1 verschiebt sich das Minimum nach rechts.

Wegen (14) ist v_x durch eine Gerade dargestellt (Fig. 2). b_x ist dagegen eine nach oben konvexe Parabel* (Fig. 2). Wir beschränken uns zuerst auf den Fall, daß stets $v_x > b_x$ ist. Auf die andere Möglichkeit gehen wir später ein. Dann hat $v_x - b_x$ ein Minimum an der Stelle $x = x_0$ (Fig. 2), und entsprechend hat

$$-RT \lg (v_x - b_x)$$

ein Maximum (Fig. 1, Kurve b), welches desto ausgesprochener ist, je kleiner $v_x - b_x$ an der Stelle x_0 (Fig. 2) ist, je kleiner also, gemäß (14) das Gesamtvolumen V ist.

Was das Glied $-\frac{a_x}{v_x}$ anbetrifft, so kann es entweder eine monotone oder eine Kurve mit einem Maximum oder einem Minimum ergeben (Fig. 1, c, c', c''). Wählt man nun das Gesamtvolumen V klein genug, so hat Kurve b (Fig. 1) ein sehr steiles Maximum. Unabhängig also von der Gestalt von c kann man durch passende Wahl von V stets erreichen, daß die Summe der Kurven a, b und c (Fig. 1) die in Fig. 3, I dargestellte Gestalt hat. Ist die Wahl von V so getroffen, daß das Maximum von Fig. 3 genügend aus-

* Geiger-Scheels Handb. d. Phys., Bd. X, S. 247—248.

gesprochen ist, so wird auch F, welches durch Multiplikation der Kurve von Fig. 3, I mit dem monotonen Ausdruck

$$\frac{n}{\nu_2 + (\nu_1 - \nu_2)\,x}$$

entsteht, eine ähnliche Gestalt behalten. Es wird also F zwei Minima und ein Maximum haben. Besonders wichtig ist dabei der Umstand, daß man für eine beliebige Temperatur T das Volumen V immer so klein wählen kann, daß der Fall von Fig. 3, I, eintritt. Man kann also die Temperatur

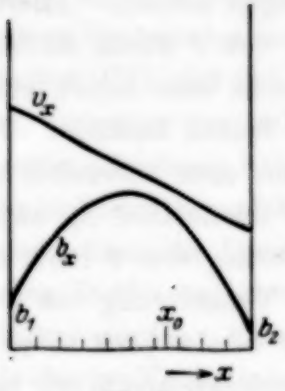


Fig. 2.

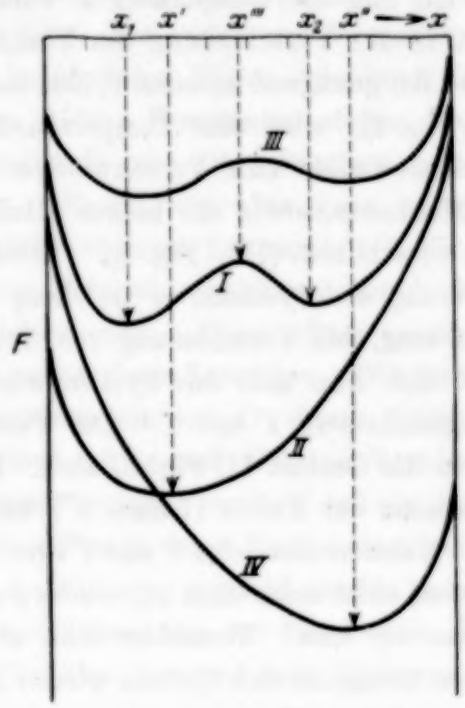


Fig. 3.

höher wählen, als die höhere kritische Temperatur der reinen Komponenten. Dann sind wir sicher, daß keine Scheidung in zwei Phasen eintreten wird. Das System ist stets homogen, und die den zwei Minima von F entsprechenden Gleichgewichte sind die einzigen möglichen stabilen Gleichgewichte.

Die Gestalt der $F - x$-Kurve hängt nun von den verschiedenen äußeren Parametern ab, von welchen in erster Linie V und T in Betracht kommen. Wir wollen nun sehen, wie die Veränderung dieser Parameter das System beeinflußt.

Wird V genügend vergrößert, so verschwindet das Maximum der F-Kurve, und diese erhält die Gestalt von II, Fig. 3. Sie hat jetzt ein einziges Minimum, welches im allgemeinen einem der Minima von I näher liegen wird als dem anderen. Es sei dies das Minimum x_1. Befindet sich nun

ursprünglich das System im Zustand x_1 und wird das Volumen V vergrößert, bis F die Gestalt II annimmt, so geht der Zustand des Systems allmählich in x' über. Wird das ursprüngliche V wieder hergestellt, so kehrt das System wieder in den Zustand x_1 zurück. Es gibt keine Hysterese. Befindet sich aber das System ursprünglich im Zustand x_2, so geht es bei Vergrößerung von V in x' über. Nach Wiederherstellung des ursprünglichen Volumens kehrt es aber nicht nach x_2 zurück, sondern geht in x_1 über. Hier liegt ein Fall von Hysterese vor.

Wird nun die Temperatur T verändert, so äußert sich dies hauptsächlich in der Verschiebung des Minimums von (16), also der Kurve a (Fig. 1) Bei genügend kleinem V, also bei genügend ausgeprägtem Maximum von b (Fig. 2), wird eine Temperaturänderung allein das Maximum der $F - x$-Kurve nicht zum Verschwinden bringen können. Allerdings wird dieses Maximum sowie die beiden Minima von F durch die Veränderung von T verschoben (III, Fig. 3). Doch sieht man sofort ein, daß die Veränderung des Systems, in welchem der beiden Zustände es sich auch befinden mag, bei Veränderung von T allein stets reversibel bleibt. Es befindet sich nun aber das System wieder im Zustand x_1, und man verändere gleichzeitig V und T. Die Veränderung von V führt die $F - x$-Kurve in die Gestalt II, Fig. 3, über. Die Veränderung von T verschiebt das Minimum der Kurve II nach x'', bringt es also jetzt näher an x_2 (IV, Fig. 3). Nehmen also jetzt V und T ihre ursprünglichen Werte an, so kehrt das System nicht mehr nach x_1, sondern nach x_2 zurück. Wir haben wieder Hysterese vor uns. Verändert man aber jetzt V allein, so kehrt nach dem oben Gesagten das System wieder nach x_1 zurück.

Wir haben also folgendes Schema:

Anfangszustand	Veränderung	Endzustand
x_1	V	x_1
x_1	$V + T$	x_2
x_2	V	x_1
x_2	$V + T$	x_2

Wie in l. c. IV auseinandergesetzt worden ist, müssen dabei alle äußeren Veränderungen, damit sie die erwünschten irreversiblen Veränderungen im System hervorrufen, entweder genügend lange andauern, oder aber, bei kurzer Dauer, genügend oft mit genügend kurzen Zwischenintervallen wiederholt werden. Es sei etwa das System im Zustand x_1. Es werde F durch die Veränderung $V + T$ in die Gestalt IV, Fig. 3, gebracht. Die Konzentration erreicht den Wert x'' nur nach einer gewissen endlichen

Zeit. Wird wieder die ursprüngliche Gestalt I hergestellt, bevor x den Wert x''' überschritten hat, so kehrt das System wieder nach x_1 zurück, anstatt nach x_2 überzugehen. Auch sieht man ein, daß, damit die irreversible Veränderung im System überhaupt stattfindet, V und T gewisse Schwellenwerte übersteigen müssen. Es kann aber unter Umständen auch die Veränderung von T allein, wenn sie von genügend großem Betrag und passendem Vorzeichen ist, die beiden Minima von F zum Verschmelzen bringen und so eventuell einen irreversiblen Übergang des Systems aus einem Gleichgewichtszustand in einen anderen hervorrufen.

Die Gestalt der $F - x$-Kurve kann aber auch durch Veränderung der Konstanten c_1 und c_2 in ψ_1 und ψ_2 in ähnlicher Weise, wie durch die Veränderung von T beeinflußt werden. Diese Konstanten stehen im engen Zusammenhang mit der Reaktionsenergie von (1). Insofern haben wir ein gasförmiges System betrachtet. Es ist nun aber ganz naturgemäß anzunehmen (vgl. III), daß bei nichtverdünnten Lösungen von Nichtelektrolyten das Verhalten der gelösten Moleküle annähernd durch die van der Waalssche Gleichung beschrieben wird. Dann gelten unsere Überlegungen formal auch für solche konzentrierte Lösungen. Wie in l. c. III bemerkt wurde, kann die Dissoziationsarbeit von (1) durch Zusatz eines entsprechenden Stoffes, welcher selbst mit A und B keine Verbindungen bildet, verändert werden. Ferner muß bemerkt werden, daß ein ähnliches Resultat wie das der Veränderung von V auch durch Zusatz einer passenden chemisch neutralen Molekülart zur A, B-Lösung erreicht werden kann, denn der Zusatz von solchen Molekülen verkleinert den für die A- bzw. B-Moleküle verfügbaren freien Raum. Die oben besprochenen Hystereseeffekte können also durch rein stoffliche Einwirkungen hervorgerufen werden.

Wir betrachten hier ein numerisches Beispiel, welches unter Zugrundelegung folgender Werte der Konstanten durchgerechnet worden ist:

$$\begin{aligned} \nu_1 = 1;\ \nu_2 = 2;\quad a_1 &= 5\times 10^{11}\ \text{dyn. cm}^4;\quad b_1 = 10\ \text{cm}^3,\\ a_2 &= 2\times 10^{12}\ \text{dyn. cm}^4;\quad b_2 = 20\ \text{cm}^3,\\ a_{12} &= 10^{12}\ \text{dyn. cm}^4;\quad b_{12} = 115\ \text{cm}^3,\\ \psi_1 &= 5\times 10^{10}\ \text{erg/Mol};\quad T = 361^0\ \text{K}. \end{aligned}$$

Die aus

$$T_k = \frac{8}{27}\frac{a}{b} \tag{17}$$

berechneten kritischen Temperaturen der Stoffe A und B sind

$$T_{k_1} = 178^0\ \text{K},\quad T_{k_2} = 357^0\ \text{K},$$

liegen also beide unterhalb T, so daß das System sicher homogen ist.

In Fig. 4 sind die $F - x$-Kurven für verschiedene ψ_2 (0 und 10^{11}) und verschiedene V (150 und 210) dargestellt. Kurven I und II haben ein echtes Minimum (mit horizontaler Tangente) in der Nähe von $x = 0$, nur liegen diese Minima so nahe an $x = 0$, daß sie in der Zeichnung nicht wiedergegeben werden können. Wir haben in diesem Falle ein Schema, welches ganz dem Schema von Fig. 3 entspricht:

Anfangszustand	Veränderung	Endzustand
x_1	V	x_1
x_1	$V + \psi_2$	x_2
x_2	V	x_1
x_2	$V + \psi_2$	x_2

Dazu kommt aber noch eine Eigentümlichkeit in diesem speziellen Falle hinzu: Befindet sich nämlich das System ursprünglich im Zustande x_1, so ruft eine Vergrößerung von V allein praktisch überhaupt keine Veränderung der Konzentration x hervor, während eine Veränderung von ψ_2 eine Vergrößerung der Menge von B verursacht. Nachdem aber durch gleichzeitige Veränderung von V und ψ_2 das System in x_2 übergeführt ist, ruft auch V allein eine Veränderung hervor, in dem betreffenden Falle allerdings im Sinne einer Zurückführung des Systems nach x_1. Bei passender Wahl der Konstanten oder des Veränderungsbetrags von V läßt sich aber erzielen, wie man das leicht nachrechnet, daß Kurve II noch zwei Minima haben wird, so daß durch Einwirkung von V allein das System aus dem Zustand x_2 nicht in den Zustand x_1 übergeführt werden wird, jedoch auch im Zustand x_2 seine Zusammensetzung bei Veränderung von V etwas ändert, also jetzt auch durch Veränderung von V allein beeinflußt wird. Wir haben dann genau den in II, § 2 betrachteten Fall, welchen wir in Hinblick auf eine gewisse Analogie mit den sogenannten bedingten Reflexen dort rein formal diskutiert haben. Wir brauchen nur die Bezeichnungen von l. c. II einzuführen und zu setzen: $x_1 = \lambda_1$; $x_2 = \lambda_3$; $V = \eta_2$; $\psi_2 = \eta_1$, um genau den Fall von § 2, l. c. II zu erhalten.

Durch passende Wahl der Konstanten läßt sich auch unschwer der Fall von Fig. 5 erhalten, in welcher dieselben Bezeichnungen wie in Fig. 3 und 4 gebraucht sind. Der Unterschied besteht wesentlich nur darin, daß IV zwei Minima hat. Dies ergibt jedoch eine Merkwürdigkeit, welche in Anbetracht der in l. c. II diskutierten biologischen Anwendungen von großem Interesse ist. Es sei wieder das System im Zustand x_1. Wir vergrößern nun zuerst V und dann ψ_2. Vergrößerung von V ergibt die Kurve II, das System geht also in x' über. Wenn wir jetzt mit

Festhalten des vergrößerten V auch ψ_2 vergrößern, so erhalten wir Kurve IV, welche $V + \psi_2$ entspricht. Da aber x' links vom Maximum von IV liegt, so geht jetzt das System nach x'' über, und bei Wiederherstellung der ursprünglichen Werte von V und ψ_2 kehrt es nach x_1 zurück. Wird also die Einwirkung $V + \psi_2$ derart ausgewirkt, daß man zuerst V und danach ψ_2 verändert, so bleiben alle Veränderungen des Systems reversibel.

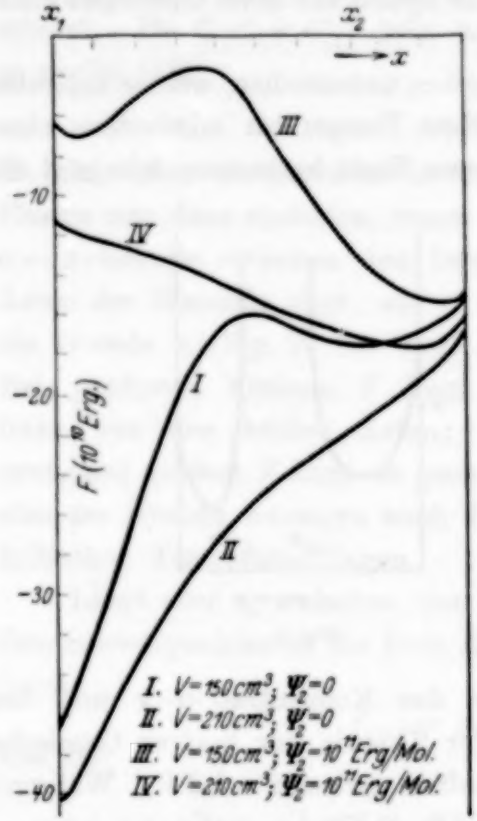


Fig. 4.

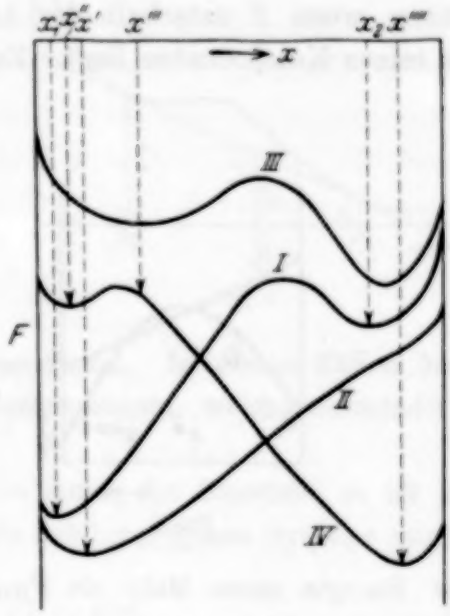


Fig. 5.

Kehrt man aber die Reihenfolge der Einwirkungen um, indem man zuerst ψ_2 und danach V vergrößert, so ändert sich der Sachverhalt gänzlich. Bei Veränderung von ψ_2 allein geht die $F - x$-Kurve in die Gestalt III über und entsprechend geht das System in x''' über. Wird dann auch V vergrößert, so daß die $F - x$-Kurve jetzt die Gestalt IV annimmt, so geht das System, da x''' rechts vom Maximum von IV liegt, nach x'''' über, und nach Wiederherstellung der ursprünglichen äußeren Bedingungen geht jetzt das System, anstatt nach x_1 zurückzukehren, nach x_2. Wir haben hier wesentlich denselben Vorgang, welchen wir in II, § 3, 4 und 6 diskutiert haben. Wir sehen nun, daß wir gar nicht genötigt sind, die dort eingeführten ziemlich, komplizierten Annahmen zu machen. Schon das hier betrachtete einfache System, dessen $F - x$-Kurve nur zwei

Minima hat, kann diese für die oben erwähnten biologischen Anwendungen sehr wichtigen Eigenschaften aufweisen.

Ist V von vornherein so klein, daß die v_x-Gerade die b_x-Parabel schneidet (Fig. 6), so besteht die $F - x$-Kurve aus zwei Ästen, welche je ein Minimum haben (Fig. 7). Im Gebiet $x^* - x^{**}$ ist das System nicht instabil, sondern überhaupt nicht existenzfähig. Durch Vergrößerung von V läßt sich auch in diesem Falle das Sytem aus einer Gleichgewichtslage in eine andere überführen.

§ 2. Nun wollen wir die Möglichkeiten untersuchen, welche auftreten können, wenn T unterhalb der kritischen Temperatur mindestens einer der reinen Komponenten liegt. Zu diesem Ende betrachten wir jetzt die

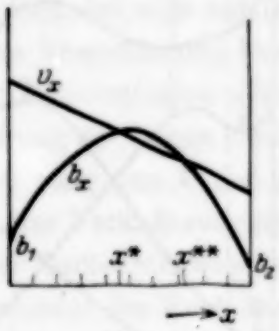


Fig. 6.

Fig. 7.

freie Energie eines Mols als Funktion der Konzentration x und des (spezifischen) Volumens v, wie es in der Theorie der binären Gemische von miteinander nicht reagierenden Stoffen gemacht wird †. Während wir aber im letzen Falle jeden Punkt der F-Fläche realisieren können, sind wir jetzt, im Falle eines homogenen Systems, auf die Schnittkurve der F-Fläche mit der Ebene

$$v = \frac{V}{n}\left[v_2 + (v_1 - v_2)\, x\right] \tag{18}$$

beschränkt, da v in unserem Falle von x abhängt. Soll nun bei einem bestimmten v_x und also bei einem bestimmten x eine Trennung in zwei koexistierende Phasen eintreten, so müssen letztere durch zwei auf der Binodale liegende, einander entsprechende Punkte v_1, x_1 und v_2, x_2 (Fig. 8) repräsentiert sein. Scheiden sich dabei y Mol in der ersten Phase aus, und $1 - y$ in der zweiten, so muß gelten:

$$y v_1 + (1 - y)\, v_2 = v, \tag{19}$$

† Geiger-Scheels Handb. d. Phys., Bd. X, S. 228.

und weiter:

$$y x_1 + (1 - y)\, x_2 = x. \tag{20}$$

(19) und (20) ergeben:

$$\frac{v_2 - v}{v_2 - v_1} = \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1}. \tag{21}$$

und da x mit v durch (18) verknüpft ist, so ergibt dies eine Gleichung für die Bestimmung des ensprechenden x, woraus weiter sich auch y bestimmt. Da $0 < y < 1$ sein muß, so ergibt (19):

$$v_1 < v < v_2. \tag{22}$$

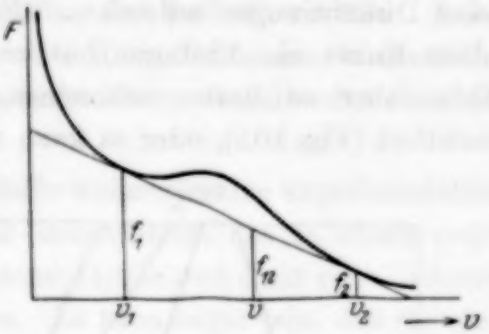


Fig. 8.

Es kann also ein Zerfallen in zwei Phasen nur dann eintreten, wenn die $v - x$-Gerade zwischen den beiden Ästen der Binodale liegt, wie es für die Gerade a (Fig. 9) der Fall ist. Bei genügend kleinem V liegt v_x links von den beiden Ästen; bei genügend großem V liegt es rechts von ihnen. In diesen Fällen bleibt also das System homogen auch für Temperaturen, welche unterhalb der kritischen Temperatur liegen.

Liegt aber v_x zwischen den beiden Ästen der Binodale, so ist nach dem Schwerpunktsatze die freie Energie des heterogenen Systems gegeben durch:

$$f_{12} = y f_1 + (1 - y) f_2, \tag{23}$$

und da

$$y = \frac{v_2 - v}{v_2 - v_1} \tag{24}$$

ist, so liegt der Punkt f_{12} in der Doppeltangentenebene, und seine Projektion auf die $v - x$-Ebene hat die Koordinaten v und x. Für den Fall, daß die Knotenlinie parallel der v-Achse verläuft, ist der Sachverhalt in Fig. 8 dargestellt. Da zwischen den Knoten die F-Fläche überall über der Doppeltangente liegt, sieht man sofort ein, daß dem zweiphasigen System eine kleinere freie Energie entspricht, als dem homogenen, welches dem nämlichen v und x zugehört. Das System ist also im heterogenen Zustand absolut stabil.

Für jeden Punkt v, x der v_x-Geraden lassen sich aus (19) und (20) die entsprechenden Punkte v_1, x_1 und v_2, x_2 ermitteln, und daraus mittels (23) die Ordinate f_{12}, welche nach dem Gesagten in der Ebene (18) genau über dem Punkt (v, x) liegt. Alle f_{12}-Punkte liegen also in der Ebene

(18). Es ist nun denkbar, daß die Kurve, welche den geometrischen Ort der f_{19}-Punkte in der Ebene (18) darstellt, auch zwei Minima hat. Diese Minima werden den zwei stabilen heterogenen Gleichgewichten des Systems entsprechen. Auch hier werden entsprechende Hystereseerscheinungen auftreten können.

Es kann auch vorkommen, daß die $v - x$-Kurve die Binodale schneidet (Fig. 9, rst). Dann kann die $F - x$-Kurve in der Ebene (18) eine Diskontinuität aufweisen. Es kann vorkommen, daß im Gebiet rs diese Kurve ein Minimum hat und ein anderes im Gebiet st (Fig. 10a). Oder aber es kann vorkommen, daß überhaupt kein echtes Minimum existiert (Fig. 10b), oder es kann nur ein Minimum geben (Fig. 10c).

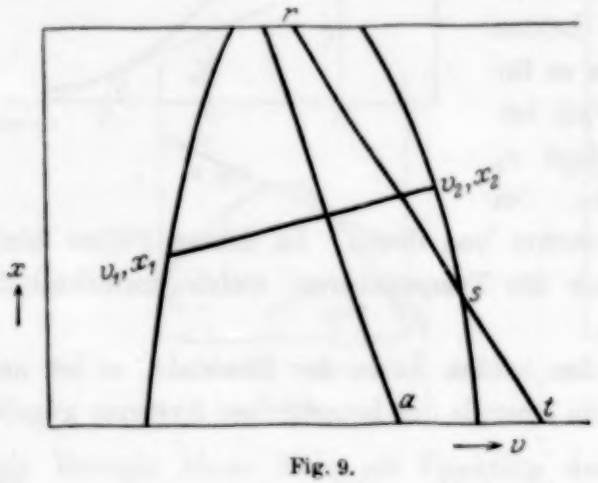


Fig. 9.

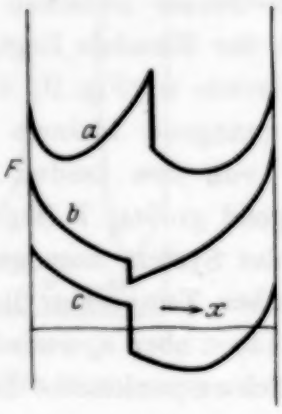


Fig. 10.

§ 3. In II haben wir darauf hingewiesen, daß das Zusammenspielen von einer großen Anzahl von Systemen, von welchen jedes einzelne die hier betrachteten ziemlich elementaren Eigenschaften hat, zu viel komplizierteren Fällen von Hysterese führen kann. In diesem Zusammenhang wird man naturgemäß an polydisperse kolloidale Lösungen oder gar an Gemische von Kolloiden denken. Hier kann in manchen Fällen jedes einzelne Teilchen als einzelnes System betrachtet werden. Da diese Teilchen selbst komplizierte Struktur haben können, können sie auch die hier betrachteten Hystereseerscheinungen aufweisen.

Wegen der verschiedenen Größe werden aber die verschiedenen Teilchen auch verschiedene Schwellenwerte für die wirksamen äußeren Parameter haben (vgl. II, S. 533). Von besonderem Interesse wäre hier der Fall, daß für einen der Parameter nicht ein, sondern zwei Schwellenwerte existieren, so daß eine Wirkung überhaupt nur dann hervorgerufen wird, wenn der Wert des Parameters zwischen bestimmten Grenzen

liegt (l. c.). Physikalisch sind solche Fälle speziell bei Kolloiden nicht selten. Wir meinen den Einfluß der Ionenkonzentration auf die Koagulation, welche bei der sogenannten unregelmäßigen Fällungsreihe gerade den geforderten Charakter hat*. Der Zusatz eines bestimmten Ions zur kolloidalen Lösung vermindert zuerst die Ladung der Teilchen, welche schließlich durch Null geht, um nachher das Vorzeichen zu wechseln. Für genügend große Ladung beliebigen Vorzeichens ist die Lösung stabil, während sie in der Nähe des Nullpunktes der Ladung ausfällt. Beim ständigen Zusatz der Ionen erfolgt also die Koagulation nur in der Nähe eines bestimmten „kritischen" Punktes, nicht aber unterhalb oder oberhalb von ihm.

Obwohl, soweit mir bekannt ist, dafür keine direkten experimentellen Belege vorliegen, ist wohl naturgemäß anzunehmen, daß in einem polydispersen System Teilchen von verschiedener Größe auch einer verschiedenen „kritischen" Konzentration entsprechen. Es kann sogar sein, daß für eine Teilchenart von ganz bestimmter Größe das kritische Gebiet sehr scharf ist, und daß die ziemliche Unschärfe des Gebietes in den experimentell beobachteten Fällen eben auf der Anwesenheit von Teilchen von verschiedener Größe beruht. Denn die Fällung einer Teilchenart kann wohl auch die Fällung der anderen Teilchen hervorrufen.

Eine interessante Folgerung ergibt sich nun, falls wir den Fall betrachten, daß jedes Teilchen selbst „zweier inneren" Gleichgewichtszustände fähig ist, welche wir als Zustand I und II bezeichnen wollen.

Im Zustand I seien alle Teilchen so stabil, daß sie überhaupt durch den Zusatz eines bestimmten Ions (in gewissen Grenzen natürlich) nicht gefällt werden können. Im Zustand II aber seien die Teilchen $i$ter Art bei der Konzentration n_i des Ions n gefällt. Der Zusatz eines zweiten Stoffes m habe auf die Teilchen im Zustand I keinen wesentlichen Einfluß. Das Zusammenwirken aber von m und der kritischen Konzentration n_i führe die Teilchen $i$ter Art in den Zustand II über. Befinden sich ursprünglich alle Teilchen im Zustand I, so ist das Kolloid gegenüber dem Zusatz von n überhaupt unempfindlich. Zusatz von m aber, zusammen mit einer bestimmten Konzentration n_i von n, führt die Teilchen $i$ter Art in den Zustand II über, und das Kolloid wird jetzt auch durch Zusatz von n allein gefällt werden, allerdings nur bei der Konzentration n_i, bei welcher das Zusammenwirken von m und n stattfand.

* E. Fried und W. Pauli, Koll.-ZS. **36**, 138, 1925; Hidema Mayanagi, ebenda **39**, 319, 1926; H. Freundlich und H. Buchler, ebenda **32**, 305, 1923.

Durch wiederholte Einwirkung von m und n bei verschiedenen n_i kann man das Kolloid veranlassen, bei verschiedenen gewünschten n_i zu koagulieren.

Wenn solche Erscheinungen bisher auch nicht direkt beobachtet worden sind, folgt doch ihre physikalische Möglichkeit ohne weiteres aus der Möglichkeit von Systemen mit mehreren Gleichgewichten, welche hier begründet worden ist. In einer anderen Abhandlung beabsichtigen wir zu zeigen, daß die eben besprochene Möglichkeit für die Erklärung einer gewissen Klasse von physiologischen Erscheinungen sehr wichtig sein kann.

Übrigens mag in diesem Zusammenhang an die wohlbekannten „Gewöhnungserscheinungen" bei Kolloiden errinnert werden, welche allerdings anscheinend auf einem anderen Mechanismus beruhen*.

Research Department, Westinghouse Electric and Manufacturing Co. East Pittsburgh, Pa. Dezember 1929.

---

* Wa. Krestinskaja und W. Jakovleva, Koll.-ZS. 44, 141, 1928.

Anwendung der Theorie der intermittierenden Wirkung auf die durch einen harten Hammer angeschlagene Klaviersaite.

Von **K. C. Kar** und **M. Ghosh** in Calcutta.

(Eingegangen am 19. Januar 1930.)

Einleitung. Die theoretischen Untersuchungen über das Problem der Klaviersaite lassen sich in die beiden folgenden Klassen scheiden: 1. die von Helmholtz*, Delemer** und Lamb*** und 2. die von Kaufmann****, Love† und Das††. Für gewöhnlich meint man, daß die beiden Arten der Theorie grundlegend voneinander verschieden sind. Die erste beruht auf irgendeiner Annahme über das Druckgesetz zwischen Hammer und Saite, während die zweite eine strenge Funktionallösung des Problems liefert. Wir wollen in dieser Arbeit eine neue Theorie der Klaviersaite dadurch entwickeln, daß wir die Rayleighsche Theorie der belasteten Saite††† durch Anwendung der Theorie von der Bewegung dynamischer Systeme unter der Wirkung intermittierender Impulse, wie sie der eine von uns†††† zu verschiedenen Malen entwickelt hat, erweitern, und die so erhaltene Theorie in ihrem Verhältnis zu den Theorien der zweiten Klasse diskutieren.

Ehe wir auf die vorliegende Theorie und ihre Beziehungen zu den vorhandenen Theorien eingehen, scheint es ratsam, kurz das Ergebnis der Kaufmannschen Untersuchung§ über das Problem zu rekapitulieren. Nach Kaufmann lautet die Differentialgleichung der Hammerbewegung, wenn dieser die Saite sehr nahe ihrem Ende trifft,

$$m\frac{d^2y}{dt^2}+\frac{T_1}{c}\frac{dy}{dt}+\frac{T_1}{a}y=0, \qquad (1)$$

* H. v. Helmholtz, Sensations of Tone. Übersetzt von Ellis.
** J. Delemer, Ann. Soc. Sc. Brüssel **3/4**, 219—314.
*** H. Lamb, Dynamical Theory of Sound, S. 74.
**** W. Kaufmann, Wied. Ann. **54**, 1895.
† A. E. H. Love, Theory of Elasticity.
†† P. Das, Proc. Ind. Assoc. **7**, 13—20, 1921, und **9**, 297—322, 1926.
††† Lord Rayleigh, Theory of Sound, Part 1.
†††† K. C. Kar, Phys. ZS. **24**, 63, 1923; Phys. Rev. **21**, 695, 1923; K. C. Kar und M. Ghosh, Phys. ZS. **29**, 143, 1928; M. Ghosh, ebenda **30**, 160, 1929; K. C. Kar und R. C. Mazumdar, ZS. f. Phys. **53**, 308, 1929; K. C. Kar, ebenda **57**, 416, 1929; K. C. Kar und B. N. Biswas, ebenda, 1930, im Druck.
§ W. Kaufmann, l. c. Die Bezeichnungen sind die der Rayleighschen „Theory of Sound".

wo y die Verschiebung, t die Zeit, m die effektive Masse des Hammers, T_1 die Spannung der Saite, c die Wellengeschwindigkeit längs der Saite bedeutet und a den kürzeren der beiden Teile, in die die Saite durch den Hammer geteilt wird. Diese Gleichung gilt für die Zeit $0 < ct < 2a$. Durch Lösen dieser Gleichung erhält man

$$y_{0<ct<2a} = \frac{v_0}{c\sqrt{\frac{\varrho}{ma} - \frac{\varrho^2}{4m^2}}} e^{-\frac{\varrho c}{2m}t} \sin ct \left\{\frac{\varrho}{ma} - \frac{\varrho^2}{4m^2}\right\}^{1/2}, \tag{2}$$

wo ϱ die lineare Dichte der Saite ist. So ergibt sich aus Gleichung (2) für die Berührungsdauer Φ

$$\Phi = \frac{\pi}{c\sqrt{\frac{\varrho}{ma} - \frac{\varrho^2}{4m^2}}}. \tag{3}$$

Der nächste von Kaufmann betrachtete Fall ist der, daß der Hammer die Saite in der Mitte berührt. Hier lautet die Differentialgleichung für die Hammerbewegung

$$m\frac{d^2y}{dt^2} = -2T_1\frac{dy}{dx}, \tag{4}$$

wo m und T_1 schon erklärt sind und x längs der Saite genommen ist. Die Lösung dieser Gleichung für die erste Periode, d. h. $0 < ct < l$, ist

$$y = \frac{mv_0}{2\varrho c}\left(1 - e^{-\frac{2\varrho c}{m}t}\right), \tag{5}$$

wo die Bezeichnungen dieselben wie in Gleichung (2) sind. Für die zweite Periode heißt die Lösung

$$y = \frac{mv_0}{2\varrho c}\left[e^{-\frac{2\varrho c}{m}t} \cdot \frac{2\varrho}{m}\left\{2e^{-\frac{4a\varrho}{m}}\left(ct - 2a + \frac{m}{2\varrho}\right) - \frac{m}{2\varrho}\right\} - 1\right]. \tag{6}$$

Bildet man nun $\frac{d^2y}{dt^2}$ nach Gleichung (6) und setzt es gleich Null, so erhält man leicht die Berührungsdauer des Hammers, nach der er die Saite in der zweiten Periode verläßt. Sie ist nach Kaufmann

$$\frac{\Phi}{\Theta} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4}\frac{m}{m'}\left(1 + \frac{1}{2}e^{-\frac{2m'}{m}}\right), \tag{7}$$

wo Θ die Periode der Eigenschwingung der Saite und m' ihre Masse bedeutet.

Ein weiterer von Kaufmann in seiner oben zitierten Arbeit behandelter Fall ist der der in der Mitte angeschlagenen unendlichen Saite.

Die Lösung hierfür ist aus einleuchtenden Gründen genau dieselbe wie Gleichung (5) für die erste Periode einer endlichen Saite. Ehe wir diesen Abschnitt schließen, wollen wir noch erwähnen, daß sich die Kaufmannsche Theorie der in ihrer Mitte angeschlagenen endlichen Saite leicht auf weitere Perioden ausdehnen läßt. So ist z. B. die Elongation in der dritten Periode

$$y = \frac{m v_0}{2\varrho c}\Big[1 - e^{-\frac{2\varrho}{m}ct} + 2e^{-\frac{2\varrho}{m}(ct-2a)} \cdot \frac{2\varrho}{m}\Big(ct - 2a + \frac{m}{2\varrho}\Big) - 2e^{-\frac{2\varrho}{m}(ct-4a)} \cdot \frac{2\varrho}{m}\Big\{(ct-4a) + \frac{2\varrho}{m}(ct-4a)^2 + \frac{m}{2\varrho}\Big\}\Big]. \quad (8)$$

Dies ist eine kurze Skizze der Kaufmannschen Theorie der Klaviersaite.

Im nun folgenden Teil A werden wir die neue Theorie der Klaviersaite entwickeln und zeigen, daß sie alle die eben gebrachten Ergebnisse auf sehr einfache Art liefert. Im Teil B wird die Beziehung zwischen den Theorien von Love und Das einerseits und der Kaufmannschen andererseits diskutiert werden.

Teil A.

In allen existierenden Theorien der Klaviersaite wird die Dämpfung vernachlässigt. In der vorliegenden Arbeit werden wir das ebenfalls tun, wollen sie jedoch in einer späteren Veröffentlichung betrachten. Der eine von uns* hat gezeigt, daß, wenn die Schwingung der Klaviersaite während der Zeit, in der sie mit dem Hammer in Berührung ist, gleich der einer belasteten Saite angesetzt wird, wobei die Last während dieser Berührungszeit als ein Teil der Saite aufgefaßt ist, die Bewegungsgleichung der Last oder des belasteten Punktes der Saite durch

$$y_0 = \frac{2v_0}{c\lambda}\sin c\lambda t \, \frac{1}{\frac{\varrho}{m}\Big(\frac{a}{\sin^2\lambda a} + \frac{b}{\sin^2\lambda b}\Big) + 1} \quad (9)$$

gegeben ist, wo v_0 die Geschwindigkeit des Hammers gerade vor der Berührung, c die Wellengeschwindigkeit längs der Saite, ϱ die lineare Dichte der Saite, m die Masse des Hammers und a und b die Teile sind, in die die

* K. C. Kar, Phil. Mag. (7) **6**, 278, 1928, wo gezeigt wurde, daß y nicht als unendliche Reihe angesetzt werden darf.

Saite durch den Hammer geteilt wird. λ ergibt sich aus der Frequenzgleichung

$$m\lambda \sin \lambda a \sin \lambda b = \varrho \sin \lambda l; \tag{10}$$

l ist die Saitenlänge.

Berührung nahe einem Ende. Berührt nun der Hammer die Saite sehr nahe ihrem Ende, d. h. $a \ll b$ und daher näherungsweise $b = l$, so ergibt sich aus Gleichung (10) mit $\sin \lambda a = \lambda a$ und $\sin \lambda b = \lambda l$

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varrho}{m a}}, \tag{11}$$

und so wird aus Gleichung (9)

$$y_0 = \frac{2 v_0}{c \sqrt{\frac{\varrho}{m a}}} \sin c \sqrt{\frac{\varrho}{m a}}\, t \cdot P, \tag{12}$$

wo

$$P = \frac{1}{\frac{\varrho}{m}\left(\frac{a}{\sin^2 \lambda a} + \frac{b}{\sin^2 \lambda b}\right) + 1} \tag{13}$$

gesetzt ist.

Aus Gleichung (11) ist ersichtlich, daß λ sehr klein ist. Ist es nun so klein, daß $\sin \lambda a = \lambda a$ und $\sin \lambda b = \lambda b$ gesetzt werden kann, so läßt sich P leicht aus (13) berechnen. Man erhält

$$P = \frac{1}{\frac{1}{\lambda^2}\frac{\varrho}{m}\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right) + 1}, \tag{14}$$

und durch Einsetzen des Wertes für λ aus (11) und angesichts des Umstandes, daß näherungsweise $b = l$ gilt, bekommen wir aus Gleichung (14) $P = \frac{1}{2}$. So reduziert sich Gleichung (12) auf

$$y_0 = \frac{v_0}{c \sqrt{\frac{\varrho}{m a}}} \sin c \sqrt{\frac{\varrho}{m a}}\, t \cdot \tag{15}$$

Man sieht leicht, daß in erster Näherung diese Gleichung mit der Kaufmannschen Gleichung (2) übereinstimmt. Wir wollen nun den Wert für y_0 in besserer Näherung finden*. Unter Benutzung der Beziehung

* Einen anderen Beweis bringen wir im Anhang A.

$l = (a + b)$ ergibt sich aus der Frequenzgleichung (10) unter Vernachlässigung höherer Glieder

$$\lambda\left(\lambda a - \frac{\lambda^3 a^3}{6}\right) = \frac{\varrho}{m}\left[\cos\lambda a + \frac{\sin\lambda a \cos\lambda b}{\sin\lambda b}\right]. \tag{16}$$

Da nun wie oben λ sehr klein ist, können $\sin\lambda a$, $\sin\lambda b$ und $\cos\lambda l$ durch λa, λb bzw. 1 ersetzt werden. Damit geht Gleichung (16) über in

$$\lambda\left(\lambda a - \frac{\lambda^3 a^3}{6}\right) = \frac{\varrho}{m}\left(\cos\lambda a + \frac{a}{b}\right). \tag{17}$$

Da nun a/b gegen $\cos\lambda a$, das sehr nahe gleich 1 ist, sehr klein ist, so haben wir aus (17)

$$\lambda^2 a\left(1 - \frac{\lambda^2 a^2}{6}\right) = \frac{\varrho}{m}\left(1 - \frac{\lambda^2 a^2}{2}\right) \tag{18}$$

oder nach Umformung

$$\lambda^2 a\left(1 + \frac{\lambda^2 a^2}{3}\right) = \frac{\varrho}{m}. \tag{19}$$

Durch Lösen dieser in λ^2 quadratischen Gleichung erhalten wir

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varrho}{m a} - \frac{\varrho^2}{3 m^2}} \tag{20}$$

als Wert für λ in zweiter Näherung. Damit haben wir an Stelle von Gleichung (15)

$$y = \frac{v_0}{c\sqrt{\frac{\varrho}{m a} - \frac{\varrho^2}{3 m^2}}} \sin\sqrt{\frac{\varrho}{m a} - \frac{\varrho^2}{3 m^2}}\, c t. \tag{21}$$

Nehmen wir nun an, daß das Glied $\frac{\varrho^2}{3 m^2}$ unter der Wurzel in dieser Gleichung auf ein Glied in der Bewegungsdifferentialgleichung zurückzuführen ist, das dem Dämpfungsglied (wie bei Kaufmann) entspricht, so können wir die Gleichung auch folgendermaßen schreiben:

$$y = \frac{v_0}{c\sqrt{\frac{\varrho}{m a} - \frac{\varrho^2}{3 m^2}}} e^{-\frac{1{,}15\,\varrho}{2 m} c t} \sin\sqrt{\frac{\varrho}{m a} - \frac{\varrho^2}{3 m^2}}\, t, \tag{22}$$

was sehr nahe mit der Gleichung (2) von Kaufmann übereinstimmt. Der kleine Unterschied läßt sich dadurch erklären, daß Kaufmann den kleineren Saitenabschnitt als starren Stab behandelt, was der Wirklichkeit nicht entspricht.

Berührung im Mittelpunkt, erste Periode. Bei der Betrachtung der allgemeinen Bewegungsgleichung einer belasteten Saite hat Lord Rayleigh* die Kraft in der Form e^{ipt} angesetzt. Man kann jedoch zeigen, daß während der ersten Periode, d. h. vor dem Augenblick, in dem die reflektierte Welle die Last wieder erreicht, die Kraft die Form e^{-qt} hat. Die Bewegungsgleichung lautet dann

$$T_1 \Delta\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right) + F e^{-qt} = 0, \tag{23}$$

wo T_1 die Spannung und c die Wellengeschwindigkeit längs der Saite ist. Daher ist nach Gleichung (23) die Elongation der Last in jedem Punkte durch

$$y = \gamma e^{-qt} \tag{24}$$

gegeben, wo γ eine Konstante bedeutet. Setzen wir die Elongation der Last zur Zeit $t = 0$ gleich Null, d. h. messen wir die Verschiebung aus der Lage $y = y_0$, so wird aus dieser Gleichung

$$y = \gamma (e^{-qt} - 1). \tag{25}$$

Nun ist die Geschwindigkeit der Last gerade vor der Berührung $\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0} = v_0$; daher erhalten wir aus (25) $\gamma = -\frac{v_0}{q}$, und wir haben

$$y = \frac{v_0}{q}(1 - e^{-qt}). \tag{26}$$

Da wir für die erste Periode die Kraft in der Form e^{-qt} angesetzt haben, lautet die Frequenzgleichung (10) hier (vgl. Rayleigh, „Theory of Sound", l. c.)

$$m\lambda \sin \lambda a \sin \lambda b = -\varrho \sin \lambda l, \tag{27}$$

wo $\lambda = p/c = iq/c$ (vgl. Rayleigh, l. c.). Für den Mittelpunkt gilt $a = b = l/2$ und daher nach Gleichung (27)

$$\lambda = -\frac{2\varrho}{m} \frac{\cos \lambda a}{\sin \lambda a} \tag{28}$$

oder durch Einsetzen der Exponentialausdrücke für $\cos \lambda a$ und $\sin \lambda a$

$$\lambda = -i \frac{2\varrho}{m} \frac{e^{i\lambda a} + e^{-i\lambda a}}{e^{i\lambda a} - e^{-i\lambda a}} \tag{29}$$

und daher

$$q = -\frac{2\varrho c}{m} \frac{e^{-qa/c} + e^{+qa/c}}{e^{-qa/c} - e^{+qa/c}}. \tag{30}$$

* Lord Rayleigh, Theory of Sound, Bd. I.

Wir haben schon in der Einleitung darauf hingewiesen, daß die Lösung für eine endliche Saite während der ersten Periode exakt gleich der für eine unendliche Saite ist; setzt man also $l = \infty$, also auch $a = \infty$, so ergibt sich

$$q = \frac{2\varrho c}{m}. \tag{31}$$

Damit reduziert sich Gleichung (26) auf die Kaufmannsche Gleichung (5). Die der Gleichung (26) oder (5) während dieser Zeit entsprechende Differentialgleichung lautet (vgl. auch Kaufmann, l. c.)

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{2\varrho c}{m}\frac{dy}{dt} = 0. \tag{32}$$

Zweite und weitere Perioden. Zur Berechnung der Elongation des Hammers während der zweiten Periode hat Kaufmann die Methode der Variation der Integrationskonstante benutzt, die auch die Saint Venatsche Methode genannt wird. Love hat die Methode von Saint Venat seinerseits verwendet, um die Lösung für die zweite Periode für einen an einem Ende angeschlagenen Stab zu finden. Wir werden in Teil B zeigen, daß die beiden Gleichungen von Kaufmann und Love, obgleich sie anscheinend verschiedene Form haben, in Wirklichkeit gleichbedeutend sind. In diesem Teile werden wir die Karsche Theorie der intermittierenden Wirkung benutzen, die schon auf verschiedene wichtige Fälle angewandt worden ist*, um sehr einfach die Elongation des Hammers während der zweiten oder irgendeiner späteren Periode abzuleiten.

Wir nehmen jetzt an, daß der Hammer sich, während er mit der Saite in Berührung ist, weiter bewegt, so in regelmäßigen Abständen Impulse erteilend und erhaltend, wobei die Zeitintervalle $2a/c$ gleich der Zeit sind, die die Welle braucht, um, nachdem sie den Hammer oder die Last verlassen hat, nach Reflexion an den festen Enden wieder zu ihm zurückzukehren. Die Größe dieser plötzlichen Zunahmen der wirkenden Kraft oder des Druckes im Mittelpunkt, wie sie Kaufmann und Das pro Masseneinheit angesetzt haben, ist $-\frac{2\varrho v_0 c}{m}$, $-\frac{4\varrho v_0 c}{m}$ usw. zur Zeit $t = 0$, $2a/c$, $4a/c$ ... usw. Daher ist die Bewegung der Last oder des Hammers während einer beliebigen Periode durch die Differentialgleichung (32) mit den obigen Bedingungen für den wirkenden Druck gegeben. Nun folgt aus der Theorie der intermittierenden Wirkung, daß, wenn ein Druck $-\frac{2\varrho v_0 c}{m}$ plötzlich

* K. C. Kar, l. c.

auf ein durch Gleichung (32) gegebenes System wirkt und dann exponentiell mit der Zeit abfällt, dann die Elongation zu irgendeiner Zeit t durch Gleichung (5) gegeben ist*. Nun beginnt gerade in dem Augenblick, in dem die vom Hammer zur Zeit $t = 0$ ausgehenden Wellen nach Reflexion von beiden Enden wieder bei ihm ankommen, die zweite Druckwirkung $-\frac{4\varrho v_0 c}{m}$ auf den Hammer zu wirken. Da die während der ersten Periode hervorgebrachten Schwingungen der Ursprung der Kraft sind, die auf den Hammer zu irgendeiner Zeit der zweiten Periode wirkt, d. h. zur Zeit $t = 2a/c + \tau$, wo $0 < \tau < 2a/c$, so wird der übertragene Druck gleich $-\frac{4\varrho v_0 c}{m} e^{-\frac{2\varrho}{m} c\tau}$ sein, und dem aus Gleichung (5) berechneten $2\ddot{y}$ gleichzusetzen sein.

Wirkt eine Kraft $-\frac{4\varrho v_0 c}{m} e^{-\frac{2\varrho}{m} ct'}$ auf ein dynamisches durch Gleichung (32) gegebenes System zur Zeit t' für eine kurze Zeit dt' ein, so wird es ihm eine Geschwindigkeit $-\frac{4\varrho v_0 c}{m} e^{-\frac{2\varrho}{m} ct'} dt'$ erteilen.

Setzen wir diesen Wert für die Geschwindigkeit in Gleichung (26) oder (5) ein, so erhalten wir für die Elongation zu irgendeiner Zeit τ, gemessen vom Beginn der zweiten Periode,

$$y_\tau = -2v_0 e^{-\frac{2\varrho}{m} ct'} \left\{1 - e^{-\frac{2\varrho}{m} c(\tau - t')}\right\} dt'. \tag{33}$$

Da nun die Kraft fortgesetzt auf das System wirkt, haben wir

$$y_\tau = -2v_0 \int_0^\tau e^{-\frac{2\varrho}{m} ct'} \left\{1 - e^{-\frac{2\varrho}{m} c(\tau - t')}\right\} dt', \tag{34}$$

oder nach der Integration

$$y_\tau = -\frac{m v_0}{2\varrho c}\left[2\left(1 - e^{-\frac{2\varrho}{m} c\tau}\right) - \frac{4\varrho}{m} e^{-\frac{2\varrho}{m} c\tau} \cdot c\tau\right]. \tag{35}$$

Durch Einführen von $c\tau = ct - 2a$, wo t die Zeit vom Beginn der ersten Periode an gemessen bedeutet, ergibt sich

$$y_\tau = -\frac{m v_0}{2\varrho c}\left[2\left(1 - e^{-\frac{2\varrho}{m}(ct - 2a)}\right) - \frac{4\varrho}{m} e^{-\frac{2\varrho}{m}(ct - 2a)} \cdot (ct - 2a)\right]. \tag{36}$$

* Vgl. zum Beweis Anhang B.

Somit ist die resultierende Elongation zu irgendeiner Zeit t während der zweiten Periode [nach Gleichung (5) und (36)]

$$y_t = \frac{m v_0}{2 \varrho c}\left[\left(1-e^{-\frac{2\varrho}{m}ct}\right)-2\left(1-e^{-\frac{2\varrho}{m}(ct-2a)}\right)+\frac{4\varrho}{m}e^{-\frac{2\varrho}{m}(ct-2a)}\cdot(ct-2a)\right], \quad (37)$$

was nach entsprechender Zusammenfassung auf Gleichung (6) führt. Durch zweimaliges Differentiieren nach der Zeit ergibt sich aus Gleichung (35)

$$\ddot{y} = -\frac{4\varrho v_0 c}{m} e^{-\frac{2\varrho}{m}c\tau}\left(1-\frac{2\varrho}{m}c\tau\right). \quad (38)$$

Diese Gleichung liefert daher den während der dritten Periode mitgeteilten Druck, und wir können also die Elongation des Hammers während der dritten Periode infolge dieses Druckes wie oben aus Gleichung (5) ableiten. Sie ergibt sich zu

$$y_\tau = -2 v_0 \int_0^\tau \left\{1-e^{-\frac{2\varrho}{m}(\tau-t')}\right\} e^{-\frac{2\varrho}{m}ct'}\left(1-\frac{2\varrho}{m}ct'\right)dt'. \quad (39)$$

Durch Integration dieser Gleichung erhalten wir

$$y_\tau = -\frac{m v_0}{2\varrho c}\left(\frac{2\varrho}{m}c\tau\right)^2 e^{-\frac{2\varrho}{m}c\tau} \quad (40)$$

und mit $c\tau = ct - 4a$, wo t die Zeit vom Beginn der ersten Periode an gerechnet bedeutet,

$$y_\tau = -\frac{m v_0}{2\varrho c}\left(\frac{2\varrho}{m}\right)^2 (ct-4a)^2 e^{-\frac{2\varrho}{m}(ct-4a)}. \quad (40a)$$

Die resultierende Elongation zu irgendeiner Zeit der dritten Periode ist also [vgl. Gleichung (6) und (40)]

$$y = \frac{m v_0}{2\varrho c}\left[2e^{-\frac{2\varrho}{m}(ct-2a)}\left\{1+\frac{2\varrho}{m}(ct-2a)\right\}\right.$$
$$\left. -e^{-\frac{2\varrho}{m}ct}-1-\frac{4\varrho^2}{m^2}(ct-4a)^2 e^{-\frac{2\varrho}{m}(ct-4a)}\right]. \quad (41)$$

Das ist die Dassche Gleichung, berechnet für die Elongation während der dritten Periode [vgl. Gleichung (47) in Teil B].

Setzen wir dagegen den zu Beginn der dritten Periode übertragenen Druck gleich

$$\ddot{y}_\tau = -\frac{4\varrho v_0 c}{m} e^{-\frac{2\varrho}{m}c\tau}\left(1-\frac{4\varrho}{m}c\tau\right), \quad (42)$$

so erhalten wir auf demselben Wege wie oben die Gleichung von Kaufmann und Love für die Elongation während der dritten Periode [vgl Gleichung (8)].

Teil B.

Die Theorie von Love. Wie schon gesagt ist, hat Love in seinem Buche über Elastizität den Fall des Stabes diskutiert, der an seinem einen Ende durch Belastung oder einen Hammer angeschlagen wird, während das andere Ende befestigt ist. Die Zeit, während der der Hammer mit dem Stab in Berührung ist, wird in eine Anzahl-gleicher Intervalle, jedes gleich $2a/c$, eingeteilt, wo a und c Länge des Stabes bzw. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Schwingung längs desselben bedeuten. Als Elongationen für die erste, zweite und dritte Periode ergeben sich bei Benutzung derselben Bezeichnungen wie bisher,

erste Periode:

$$y_{0<t<\frac{2a}{c}} = \frac{mv_0}{\varrho c}\left(1 - e^{-\frac{\varrho}{m}ct}\right), \tag{43}$$

zweite Periode:

$$y_{\frac{2a}{c}<t<\frac{4a}{c}} = \frac{mv_0}{\varrho c}\left[e^{-\frac{\varrho}{m}ct}\cdot\frac{\varrho}{m}\left\{2e^{-\frac{2\varrho}{m}}\left(ct - 2a + \frac{m}{\varrho}\right) - \frac{m}{\varrho}\right\} - 1\right], \tag{44}$$

dritte Periode:

$$y_{\frac{4a}{c}<t<\frac{6a}{c}} = \frac{mv_0}{\varrho c}\left[1 - e^{-\frac{\varrho}{m}ct} + 2e^{-\frac{\varrho}{m}(ct-2a)}\left\{1 + \frac{\varrho}{m}(ct - 2a)\right\}\right.$$
$$\left. - 2e^{-\frac{\varrho}{m}(ct-4a)}\left\{1 + \frac{\varrho}{m}(ct - 4a) + \frac{\varrho^2}{m^2}(ct - 4a)^2\right\}\right]. \tag{45}$$

Es ist klar, daß wir durch Ersetzen von m in den Gleichungen (43), (44) und (45) durch $m/2$ die entsprechenden Gleichungen (5), (6) und (8) von Kaufmann für den Hammer erhalten, der eine Saite in der Mitte anschlägt. Dies ist keineswegs überraschend, da sowohl Kaufmann als auch Love die gleiche Methode der Variation der Integrationskonstanten benutzt haben.

Die Theorie von P. Das. Bei der Entwicklung seiner Theorie der Klaviersaite hat P. Das* angenommen, daß am Ende jeder Periode zwei gleiche Wellen gebildet werden und sofort nach ihrer Bildung vom angeschlagenen Punkt nach zwei entgegengesetzten Richtungen wandern. Um nun aber zu der unbekannten Funktion zu kommen, die die beiden entstehenden gleichen Wellen darstellt, geht auch Das auf die altbekannte Methode der Variation der Integrationskonstante zurück, die vor ihm Kaufmann und Love benutzt haben. Wir sind daher der Ansicht, daß

* P. Das, l. c.

die Dassche Theorie im Grunde von der Kaufmannschen und Loveschen nicht verschieden ist.

Interessant ist die Bemerkung, daß Das in seiner oben zitierten Arbeit den Fall der in der Mitte angeschlagenen Saite nicht betrachtet. Dagegen hat er den Fall diskutiert, daß ein Hammer eine Saite in endlicher Entfernung vom einen Ende A und unendlicher Entfernung vom anderen Ende B anschlägt und gibt einen Ausdruck für den Druck P_A zwischen Hammer und Saite für verschiedene Perioden. Man sieht leicht ein, daß, wenn der Hammer in der Mitte einer endlichen Saite anschlägt, Reflexionen von beiden Enden auftreten und P_A gleich P_B wird. So läßt sich der Dassche Ausdruck für P_A, wenn B in unendlicher Entfernung vom Hammer liegt, benutzen, um den Druck zu jeder Periode zu finden, wenn der Hammer in der Mitte angebracht ist. Durch zweimaliges Integrieren dieser Ausdrücke für den Druck nach der Zeit erhält man leicht die entsprechenden Ausdrücke für die Elongationen. Leitet man auf diese Art die Ausdrücke für y ab, so findet man, daß sie für die erste und zweite Periode mit denen von Kaufmann und Love übereinstimmen. Dagegen weicht die so gefundene Elongation während der dritten Periode von der von Kaufmann und Love angegebenen ab. Die Beschleunigung während der dritten Periode würde nach Das

$$\ddot{y} = -\frac{2\varrho v_0 c}{m}\left[e^{-\frac{2\varrho}{m}ct} + 2e^{-\frac{2\varrho}{m}(ct-2a)}\left\{1-\frac{2\varrho}{m}(ct-2a)\right\}\right.$$
$$\left. + 2e^{-\frac{2\varrho}{m}(ct-4a)}\left\{1-\frac{4\varrho}{m}(ct-4a)+\frac{2\varrho^2}{m^2}(ct-4a)^2\right\}\right] \quad (46)$$

sein; daher ergibt sich durch Integration dieser Gleichung für die Elongation y

$$y = \frac{m v_0}{2\varrho c}\left[2e^{-\frac{2\varrho}{m}(ct-2a)}\left\{1+\frac{2\varrho}{m}(ct-2a)\right\} - e^{-\frac{2\varrho}{m}ct}\right.$$
$$\left. - 1 - \frac{4\varrho^2}{m^2}(ct-4a)^2 e^{-\frac{2\varrho}{m}(ct-4a)}\right], \quad (47)$$

was mit der entsprechenden Gleichung (8) von Kaufmann und Love nicht übereinstimmt.

Zusammenfassung.

Der vorliegenden Methode liegt dis Annahme zugrunde, daß dem Hammer in gleichen Zeitabständen, von denen jeder $2a/c$ beträgt, plötzliche Impulse mitgeteilt werden. Diese Impulse werden offenbar durch die

Schwingungen erteilt, die den Hammer nach Reflexion an den Enden treffen. Die Verfasser sind der Meinung, daß ihre Methode, die auf der Theorie der intermittierenden Wirkung beruht, ebenso exakt, aber viel einfacher ist, als die mühsame Methode der Variation der Integrationskonstante, die Kaufmann, Love und Das benutzt haben.

Anhang A.

Anstatt mit Kaufmann vorauszusetzen, daß der kürzere Teil der Saite (a cm) starr ist, nehmen wir an, daß er eine lineare Dichte ϱ_1 besitzt, die wesentlich größer ist als die lineare Dichte ϱ_2 des anderen Teiles (b cm). Für diesen Fall lautet die Frequenzgleichung (vgl. Rayleigh, Theory of Sound, Bd. 1)

$$T_1 \lambda_1 \frac{\cos \lambda_1 a}{\sin \lambda_1 a} + T_1 \lambda_2 \frac{\cos \lambda_2 b}{\sin \lambda_2 b} = p^2 m. \tag{1}$$

Man sieht auch sofort, daß bei gleicher linearer Dichte der Saite auf beiden Seiten, d. h. wenn $\lambda_1 = \lambda_2$, diese Gleichung (1) auf die Frequenzgleichung (10) führt. Setzen wir nun $\lambda_1 = p/c_1$ und $\lambda_2 = p/c_2$ ein, wo c_1 und c_2 die Geschwindigkeiten einer Welle längs der beiden Teile bedeuten, so ergibt sich aus der obigen Gleichung (1)

$$\frac{T_1}{m}\left[\frac{\cos \lambda_1 a}{c_1 \sin \lambda_1 a} + \frac{\cos \lambda_2 b}{c_2 \sin \lambda_2 b}\right] = p. \tag{2}$$

Da nun ϱ_1 sehr groß gegen ϱ_2 sein soll, wird c_1 sehr klein gegen c_2 sein, und daher geht unsere Gleichung näherungsweise über in

$$\frac{T_1}{m c_1} \frac{\cos \lambda_1 a}{\sin \lambda_1 a} = p. \tag{3}$$

Mit $p = \lambda_1 c_1$ und $T_1 = c_1^2 \varrho_1$ haben wir

$$\frac{\varrho_1}{m} = \frac{\lambda_1 \sin \lambda_1 a}{\cos \lambda_1 a}. \tag{4}$$

So ergibt sich in erster Näherung

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{\varrho_1}{m a}} \tag{5}$$

und in zweiter

$$\frac{\varrho_1}{m} = \frac{\lambda_1\left(\lambda_1 a - \frac{\lambda_1^3 a^3}{6}\right)}{\left(1 - \frac{\lambda_1^2 a_1^2}{2}\right)} = \lambda_1^2 a\left(1 + \frac{\lambda_1^2 a^2}{3}\right) \tag{6}$$

und daher schließlich

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{\varrho_1}{m a} - \frac{\varrho_1^2}{3 m^2}}. \tag{7}$$

Anhang B.

Die Differentialgleichung für die Bewegung eines Teilchens sei

$$\ddot{y} + 2 b \dot{y} + n^2 y = 0. \tag{1}$$

Ihre Lösung, ausgedrückt durch die anfängliche Verschiebung und Anfangsgeschwindigkeit, ist

$$y_t = e^{-bt}\left\{\dot{y}_0 \frac{\sin pt}{p} + y_0\left(\cos pt + \frac{b}{p}\sin pt\right)\right\} \tag{2}$$

mit $p = n^2 - b^2$.

Die Lösung läßt sich aber auch durch die anfängliche Verschiebung und Anfangsdruck oder Anfangsbeschleunigung angeben:

$$y_t = e^{-bt}\left\{y_0\left(\frac{b^2 - p^2}{2 p b}\sin pt + \cos pt\right) - \frac{1}{2 p b}\ddot{y}_0 \sin pt\right\}. \tag{3}$$

Wird also die Bewegung nur durch Druck oder Beschleunigung hervorgerufen, die zur Zeit t' einen Augenblick lang einwirkt, so gilt für die Elongation zu irgendeiner Zeit t nach (3)

$$y_t = -e^{-b(t-t')}\frac{(\ddot{y})_{t'}}{2 p b}\sin p(t - t'). \tag{4}$$

Für $n = 0$ haben wir $p = ib$, und daher reduziert sich Gleichung (4) auf

$$y_t = \frac{(\ddot{y})_{t'}}{4 b^2}\{1 - e^{-2b(t-t')}\}. \tag{5}$$

Ist nun $b = \frac{c\varrho}{m}$, $(\ddot{y})_{t'} = \frac{2\varrho v_0 c}{m}$ und $t' = 0$, so haben wir

$$y_t = \frac{m v_0}{2\varrho c}\left(1 - e^{-\frac{2\varrho}{m} c t}\right); \tag{6}$$

das ist Gleichung (5) in Teil A.

Calcutta, Physical Laboratory, Presidency College, Januar 1930.

Eine verallgemeinerte Form der Zellenstatistik.

Von **Daulat Singh Kothari** und **Rames Majumdar** in Allahabad (Indien).

(Eingegangen am 19. Januar 1930.)

In dieser Arbeit wird die verallgemeinerte Form der Bose-Einsteinschen und Fermi-Diracschen Statistik durch Erweiterung der Zellenstatistik abgeleitet. Die physikalische Grundlage dieses Vorgehens wird diskutiert.

1. In einer neueren Arbeit hat L. Strum* durch Verallgemeinern der Einstein-Ehrenfestschen** Methode der Betrachtung des Gleichgewichts zwischen Strahlung und Materie ein Korrektionsglied für die Plancksche Strahlungsformel abgeleitet. Anstatt mit Einstein die Emissions- und Absorptionswahrscheinlichkeit zu $B_{21}\varrho + A_{21}$ und $B_{12}\varrho$ anzusetzen, führt er Glieder ein, die von ϱ^2 abhängen, d. h. er setzt die Wahrscheinlichkeiten gleich $A_{21} + B_{21}\varrho + C_e\varrho^2$ und $B_{12}\varrho + C_a\varrho^2$. C_a wird gleich C_e gesetzt, und auf dem gewöhnlichen Wege gelangt er zu der Planckschen Formel

$$\varrho = \frac{\alpha\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{\beta\frac{\nu^6}{T^3}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}. \qquad (1)$$

Chandrasekhar*** wählte einen anderen Ausgangspunkt, indem er das von L. Nordheim**** in der neuen Statistik formulierte Boltzmannsche H-Theorem verallgemeinerte, und kam zu einem ähnlichen Ergebnis und auch zu einem Korrektionsglied im Fermi-Diracschen Ausdruck. In unserer Arbeit werden die verbesserten Ausdrücke vom Zellenstandpunkt aus gewonnen. Die obigen Verfasser haben nur in ziemlich formaler Weise durch Berücksichtigung von Gliedern zweiter Ordnung erweitert, ohne die Berechtigung für dieses Vorgehen aufzuzeigen, d. h. die Verallgemeinerung ist rein mathematisch, während die hier benutzte Zellenstatistik dafür den physikalischen Grund liefert.

---

* L. Strum, ZS. f. Phys. **51**, 287, 1928.
** A. Einstein und P. Ehrenfest, ebenda **19**, 301, 1923.
*** S. Chandrasekhar, Phys. Rev. **34**, 1205, 1929.
**** L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 689, 1928.

2*. Saha und Sur sowie Planck haben gezeigt, daß

$$W = \frac{G}{h^{3N} N!}, \tag{2}$$

wo W die thermodynamische Wahrscheinlichkeit, N die Zahl der die Gesamtheit bildenden Teilchen ist und G als das gesamte von einem thermodynamischen System beschriebene Phasenvolumen definierbar ist. Ehrenfest und Trkal haben diese Funktion zur Behandlung der Fragen des chemischen Gleichgewichts usw. benutzt. Die Funktion G ist gleich

$$\frac{N!}{\Pi N_s!} \Pi_s g_s^{N_s};$$

hier ist N_s die Zahl der Teilchen, deren Energie im Intervall ε_s bis $\varepsilon_s + d\varepsilon_s$ liegt, und g_s ist das von jedem Teilchen eingenommene Phasenvolumen. Also ist

$$W = \frac{1}{\Pi N_s!} \Pi_s \left(\frac{g_s}{h^3}\right)^{N_s}. \tag{3}$$

Wir wollen g_s/h^3 mit a_s bezeichnen, das ist die Zahl der elementaren Phasenzellen im Phasenvolumen g_s.

Wir haben

$$\left.\begin{aligned} S &= k \log W, \\ E &= \Sigma N_s \varepsilon_s, \\ N &= \Sigma N_s, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

und daher erhalten wir durch Anwendung des üblichen Variationsprinzips

$$N_s = \alpha a_s e^{\beta \varepsilon_s}, \tag{5}$$

und man kann wie gewöhnlich beweisen, daß

$$\beta = -\frac{1}{kT}; \quad \frac{1}{\alpha} = \frac{V}{Nh^3} (2\pi m k T)^{3/2}.$$

Im obigen wurde das Phasenvolumen der Gesamtheit unter der Annahme berechnet, daß das Teilchen selbst kein Phasenvolumen einnimmt. Wir wollen jetzt W unter der Voraussetzung berechnen, daß das Teilchen ein endliches Phasenvolumen α einnimmt. Dann gilt

$$W = \frac{1}{\Pi N_s!} \Pi a_s (a_s - \eta) \ldots \big(a_s - \eta (N_s - 1)\big)$$

mit

$$\eta = \frac{\alpha}{h^3}.$$

* Dieser Teil ist eine Zusammenfassung eines Teiles einer Arbeit von M. N. Saha und R. Majumdar über eine „neue Methode in der statistischen Mechanik", die in kurzem im Phil. Mag. erscheinen wird.

Setzen wir $\eta = 1$, d. h. $\alpha = h^3$, so erhalten wir den Fermi-Diracschen Ausdruck für W, nämlich

$$W = \prod_s \frac{a_s!}{N_s!\,(a_s - N_s)!}. \tag{6}$$

Wird η gleich -1 gesetzt, d. h. $\alpha = -h^3$, so ergibt sich der Bose-Einsteinsche Ausdruck

$$W = \prod_s \frac{(a_s + N_s - 1)!}{(a_s - 1)!\,N_s!}. \tag{7}$$

Der von Saha und Majumdar benutzte Schluß ist genau derselbe, den Planck und Saha und Bose* zur Berechnung der van der Waalsschen Korrektion für die endliche Größe der Moleküle anwandten.

3. Die Gesamtheit folgt der Fermi-Diracschen oder der Bose-Einsteinschen Statistik, je nachdem, ob die die Gesamtheit bildenden Teilchen ein positives oder negatives Phasenvolumen, das gleich dem Volumen einer elementaren Phasenzelle (h^3) ist, einnehmen. Wenn wir mit Brillouin** die Sache vom rein wahrscheinlichkeitstheoretischen Standpunkt ansehen, müssen wir annehmen, daß das Vorhandensein eines Teilchens in einer Zelle die a priori-Wahrscheinlichkeit dafür vermindert, daß sich ein zweites Teilchen in der Zelle befindet, und zwar um einen Bruchteil, der gleich dem oben benutzten η ist. Wir erhalten die klassische, Fermische oder Bosesche Statistik, je nachdem, ob diese Wahrscheinlichkeit Null, $+1$ oder -1 ist.

Die Anwesenheit eines Teilchens in einer bestimmten Zelle sollte nicht nur die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein anderes Teilchen in diese Zelle eintritt, beeinflussen, sondern auch die a priori-Wahrscheinlichkeiten für den Eintritt von Teilchen in die übrigen benachbarten Zellen des Phasenraumes. Dies ist der Standpunkt, von dem aus wir die Zellenstatistik erweitert haben. Wenn daher in einem gewissen Gebiet a_s Zellen vorhanden sind und sich in diesem Gebiet schon N_r Teilchen befinden, so ist die Zahl der Zellen, die für ein weiteres Teilchen verfügbar sind (das N_{r+1}ste Teilchen), nicht nur gleich $(a_s - N_r\eta)$ zu setzen, sondern weil die Anwesenheit eines Teilchens in einer Zelle die Eintrittswahrscheinlichkeit eines Teilchens in jede der Zellen beeinflußt, müssen wir die Zahl der verfügbaren Zellen gleich

$$a_s(1 + N_r\alpha) - N_r\eta = a_s + N_r(\alpha a_s - \eta) \tag{8}$$

setzen.

---

* M. N. Saha und S. Bose, Phil. Mag. 1918.

** L. Brillouin, Ann. de phys. **7**, 315, 1927.

In der Bose-Einsteinschen Statistik muß η gleich -1 gesetzt werden, daher wird die thermodynamische Wahrscheinlichkeit

$$W = \frac{1}{\Pi N_s!}\,\Pi_s a_s\big(a_s + (1+\alpha a_s)\big)\big(a_s + 2(1+\alpha a_s)\big)\ldots$$

$$= \Pi \frac{(1+\alpha a_s)^{N_s}\,\Gamma\left(\dfrac{a_s}{1+\alpha a_s} + N_s\right)}{\Gamma\left(\dfrac{a_s}{1+\alpha a_s}\right)\cdot N_s!}. \tag{9}$$

Mit Hilfe des üblichen Variationsprinzips

$$\delta S = 0,$$

$$\delta E = \delta \Sigma N_s \varepsilon_s = 0$$

erhalten wir

$$\frac{a_s + N_s(1+\alpha a_s)}{N_s} = e^{\mu \varepsilon_s}. \tag{10}$$

$$\left.\begin{aligned} N_s &= \frac{a_s}{e^{\mu\varepsilon_s} - 1} + \alpha a_s N_s \\ &= \frac{a_s}{e^{\mu\varepsilon_s} - (1+\alpha a_s)} \\ &= \frac{a_s}{e^{\mu\varepsilon_s} - 1} + \frac{\alpha a_s^2}{(e^{\mu\varepsilon_s} - 1)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Wir setzen die üblichen Werte für

$$a_s = V\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,d\nu$$

und

$$\mu\varepsilon_s = \frac{h\nu}{kT}$$

an und bemerken, daß*

1. a_s sich proportional $\Delta\nu$ ändert; daher α sich umgekehrt proportional $\Delta\nu$ ändern muß,

* Strum und Chandrasekhar haben $d\nu$ — dem Frequenzintervall — und dem Volumen V des Systems keine Wichtigkeit beigemessen. Die endgültigen Formeln von Chandrasekhar — abgesehen von einigen Druckfehlern — enthielten nicht nur $d\nu$ und $d\varepsilon_s$, sondern auch $d\nu^2$, $d\varepsilon_s^2$ und V^2 [vgl. die Gleichungen (26), (27), (28) und (32) seiner Arbeit]. Strum hat diese Schwierigkeit dadurch vermieden, daß er für a_s den Wert $\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$ an Stelle des genauen Wertes $\left(\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,V d\nu\right)$ ansetzt. Dies Verfahren läuft darauf hinaus, daß er V und $d\nu$ beide von Anfang an gleich Eins setzt. Dies Vorgehen ist wirklich nicht einwandfrei (vgl. Milne, Phil. Mag. 47).

2. die Energiedichte ϱ die thermodynamische Beziehung

$$\varrho\, d\nu = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu \tag{12}$$

erfüllen muß,

3. für hohe Werte von T dieser Ausdruck in die Rayleigh-Jeanssche Formel übergehen muß. Wir haben

$$\alpha = \frac{\beta}{T^2 V\, d\nu}, \tag{13}$$

wo β eine kleine Konstante ist. Wir haben also

$$\varrho\, d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\, d\nu + \frac{\frac{\beta\nu^5}{T^2} h\left(\frac{8\pi}{c^3}\right)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}\, d\nu. \tag{14}$$

Dies weicht von der Strumschen Formel insofern ab, als das Zusatzglied hier den Faktor $h\nu/kT$ nicht enthält. Dieser Unterschied rührt daher, daß, wie Chandrasekhar* gezeigt hat, Strum in seiner Abhandlung die Strahlungsdichte benutzte, während wir an Stelle der Strahlungsdichte die Zahl der Quanten benutzen.

In der Fermi-Diracschen Statistik muß η gleich $+1$ gesetzt werden, daher gilt

$$W = \prod_s \frac{(1-\alpha a_s)^{N_s}\, \Gamma\left(\frac{a_s}{1-\alpha a_s}\right)}{N_s!\, \Gamma\left(\frac{a_s}{1-\alpha a_s} - N_s\right)}. \tag{15}$$

Durch Anwendung des Variationsprinzips

$$\delta S = 0,$$
$$\delta E = \delta \Sigma \varepsilon_s N_s = 0,$$
$$\delta N = \delta \Sigma N_s = 0$$

erhalten wir

$$\frac{a_s - N_s(1-\alpha a_s)}{N_s} = e^{\lambda + \mu \varepsilon_s}, \tag{16}$$

$$N_s = \frac{a_s}{e^{\lambda + \mu \varepsilon_s} + 1 - \alpha a_s} \tag{17}$$

$$= \frac{a_s}{e^{\lambda + \mu \varepsilon_s} + 1} + \frac{\alpha a_s^2}{(e^{\lambda + \mu \varepsilon_s} + 1)^2} \tag{18}$$

* S. Chandrasekhar, l. c. Fußnote S. 1210.

unter Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung in α. Wie gewöhnlich ist

$$\mu = \frac{1}{kT},$$

$$a_s = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} V \varepsilon_s^{1/2} d\varepsilon_s.$$

Nach Dimensionsbetrachtungen können wir setzen: $\alpha = \beta / V T^{1/2} d\varepsilon_s$ und daher

$$N_s = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{V \varepsilon_s^{1/2} d\varepsilon_s}{e^{\lambda + \mu \varepsilon_s} + 1} + \frac{\frac{\beta V}{T^{1/2}} [2\pi(2m)^{3/2}]^2 \varepsilon_s d\varepsilon_s}{(e^{\lambda + \mu \varepsilon_s} + 1)^2}. \quad (19)$$

4. Im vorangehenden haben wir die Wirkung eines Teilchens in einer bestimmten Zelle betrachtet, das nicht nur die Wahrscheinlichkeit dafür beeinflußt, daß ein weiteres Teilchen in dieselbe Zelle tritt, in der sich das Teilchen bereits befindet, sondern es soll auch die Wahrscheinlichkeiten aller Zellen des Phasenraumes beeinflussen. Bose* hat für die Strahlung die Zahl der Zellen im Phasenraum mit den möglichen Schwingungsarten des abgeschlossenen Raumes identifiziert, und wegen dieser Gleichsetzung multiplizierte er den auf dem gewöhnlichen Wege gefundenen a_s-Wert mit 2, um die Polarisation zu berücksichtigen. Unser Vorgehen ist daher vom Standpunkt der Freiheitsgrade her betrachtet mit der Annahme äquivalent, daß die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Schwingungsart, die in dem Raume in Abwesenheit anderer Schwingungen vorhanden ist, unabhängig von der speziell betrachteten Schwingungsart ist, und auch in erster Näherung unabhängig selbst dann, wenn andere Schwingungsarten gleichzeitig vorhanden sind; betrachten wir aber Glieder zweiter Ordnung, so müssen wir diese Wahrscheinlichkeit als von den schon im Raume vorhandenen Schwingungen beeinflußt ansehen.

Wir wollen die Fermische Statistik von einem ähnlichen Standpunkt betrachten. Der Wert für a_s ist in diesem Falle

$$\frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} V \varepsilon_s^{1/2} d\varepsilon_s.$$

Durch Ersetzen der Atome durch ihre de Broglieschen Wellen können wir leicht $a_s = V \frac{4\pi\nu^2}{c^3} d\nu$ setzen, wo ν die Frequenz der Materiewelle bedeutet. Dies ist der gleiche Ausdruck wie für die Zahl der Freiheitsgrade des eingeschlossenen Raumes für Wellen, die keine Polarisation

* S. Bose, ZS. f. Phys. **27**, 384, 1924.

haben (longitudinal). Alle bisher angestellten Versuche* haben das Nichtvorhandensein der Polarisation für Materiewellen ergeben und stehen daher im Einklang mit der obigen statistischen Ableitung. Das von uns in die Fermi-Diracschen Formeln eingeführte Korrektionsglied trägt dem Umstand Rechnung, daß die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein einer bestimmten Schwingungsform der Materiewellen im abgeschlossenen Raume bis zu einem gewissen Grade von der schon vorhandenen Schwingung abhängt. Zwischen den verschiedenen Schwingungsformen oder, was dasselbe sagt, zwischen den verschiedenen Teilchen im eingeschlossenen Raume besteht eine geringe Wechselwirkung. Würde sich jedes Teilchen wie ein völlig unabhängiges Ding verhalten, so könnte ein Teilchen in einem Raumteil nicht die Quantenzahlen der anderen Teilchen in anderen Raumteilen kennen, und es wäre sehr schwer einzusehen, wie das System der Fermi-Diracschen Statistik gehorchen sollte, die verlangt, daß keine zwei Teilchen die gleichen Quantenzahlen haben dürfen. Die Wechselwirkung**, die so gering sein muß, daß in erster Näherung jedes Individuum unabhängig ist, ist als Grundlage der Fermi-Diracschen Statistik anzusehen. Der von uns eingeführte Faktor α muß dahin gedeutet werden, daß er dieser geringfügigen Wechselwirkung Rechnung trägt. Das ganze Problem der Wechselwirkung ist von noch größerer Wichtigkeit, wenn wir es mit chemischer Dissoziation, starken Elektrolyten und ähnlichem vom Standpunkt der neuen Statistik zu tun haben, und wird daher in einer weiteren Arbeit ausführlich behandelt werden.

Wir danken Herrn Prof. M. N. Saha bestens für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

Allahabad University, Department of Physics, 27. Dezember 1929.

* C. T. Chase, Phys. Rev. **34**, 1069, 1929.

** Vgl. die Diskussion am Ende der Sommerfeldschen Arbeit über die „Elektronentheorie der Metalle"; die Bemerkungen von Planck über die von H. Lorentz erhobene Schwierigkeit sind besonders interessant (Report of the Volta Centenary Proceedings).

Die ultraviolette Absorption der anorganischen Salzlösungen. II.

Die Absorption der Erdalkalihalogenide.

Von **Julius v. Koczkás** in Pécs, Ungarn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1930.)

In den wässerigen Lösungen der Erdalkalihalogenide wächst die Größe der ultravioletten Absorption — dem periodischen System der Elemente entsprechend — folgendermaßen: Ca → Sr → Ba und Cl → Br → J.

1. Wie ich in meiner früheren Mitteilung* bewies, zeigen die wässerigen Lösungen der Chloride Ca, Sr und Ba ein selektives Absorptionsband im mittleren Ultraviolett, und der Wert des zu den einzelnen Wellenlängen gehörigen molekularen Extinktionskoeffizienten vermindert sich — den Ordnungszahlen der Elemente entsprechend — stufenweise vom Ba bis Ca.

Dieselbe Gesetzmäßigkeit beobachtete schon vorher Müller**, nach seinen Untersuchungen zeigen die Kationen der Alkalilösungen im Ultravioletten wachsende Absorption in der Reihenfolge:

$$Na \rightarrow K \rightarrow Cs \rightarrow Rb^{***}$$

und die Anionen

$$F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow J.$$

2. Bei meinen jetzigen Untersuchungen prüfte ich außer der Absorption der Chloride auch diejenige der Bromide und Jodide der Erdalkalien****. Meine Messungen führte ich nach derselben Methode durch, die ich in meiner früheren Mitteilung* beschrieb; verwendet wurden dabei Präparate von C. A. F. Kahlbaum „zur Analyse".

3. Meine Ergebnisse sind in den Fig. 1, 2 und 3 dargestellt, aus denen man erkennt, daß bei den Bromiden und Jodiden ein Absorptionsmaximum nicht erreicht werden kann.

Bei den Bromiden verläuft nämlich die Absorptionskurve am Rand des meßbaren Spektralgebiets, und das Absorptionsmaximum fällt außerhalb dieser Spektralgegend.

---

* ZS. f. Phys. **59**, 274—288, 1930.

** Ann. d. Phys. **82**, 39—66, 1926.

*** Die Absorption des Rb und Cs entspricht daher nicht der Reihenfolge der Atomgewichte.

**** Die Fluoride konnte ich nicht untersuchen, weil sie in Wasser sehr schwer löslich sind.

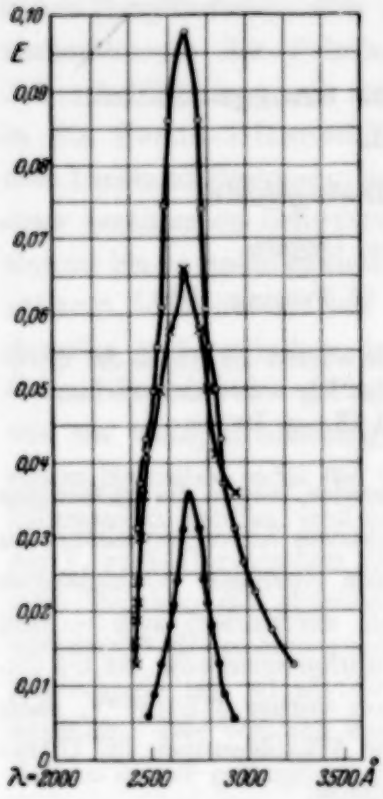


Fig. 1.
● $CaCl_2$. × $SrCl_2$. ○ $BaCl_2$.

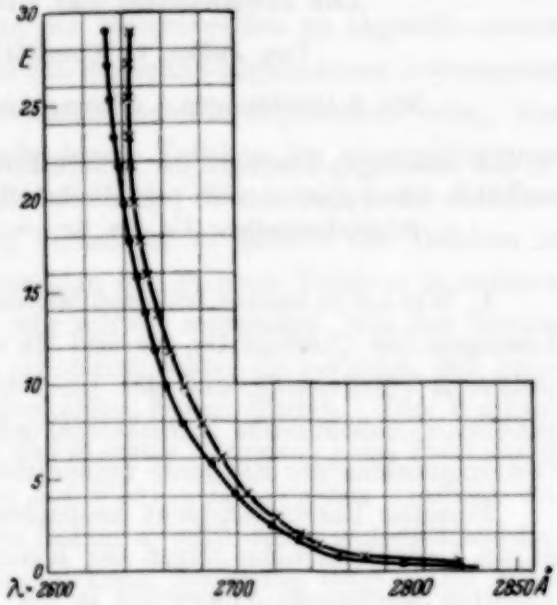


Fig. 3.
● CaJ_2. × SrJ_2.

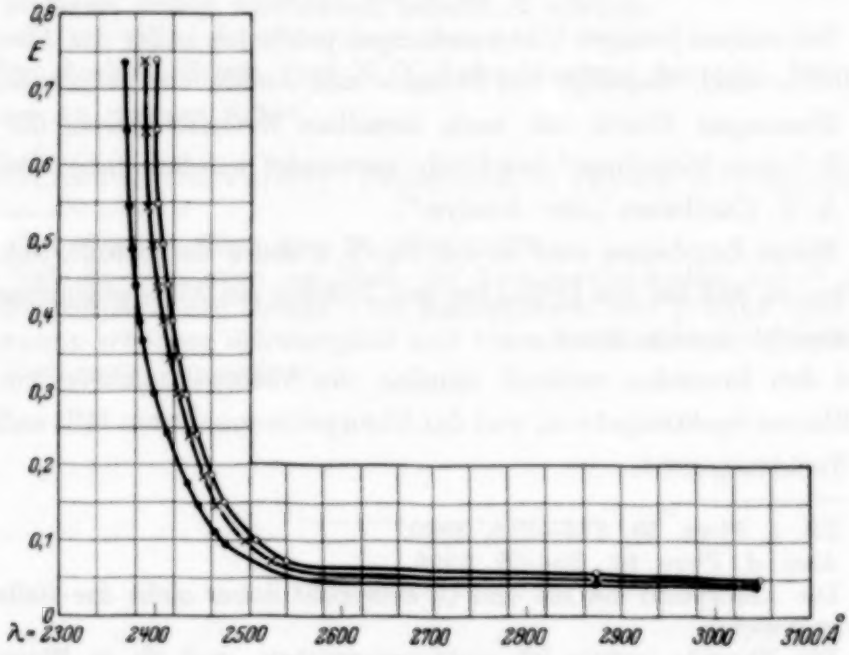


Fig. 2.
● $CaBr_2$. × $SrBr_2$. ○ $BaBr_2$.

Bei den Jodiden ist die Absorption so groß, daß man sie nur in dünnen Lösungen messen kann; durch die auftretende Hydrolyse wird hier die Grenze der Verdünnung bestimmt.

Bei der Untersuchung der Jodide mußte ich darauf achten, daß kein freies Jod sich in der Lösung befinde. Die Absorption reinen Jods ist nämlich sehr groß* und stört die Messungen. Ich beobachtete bei meinen Versuchen, daß die Lösung, die nach der Herstellung kein Jod enthält, auch im Laufe des Versuchs kein freies Jod aufweist. Das Freiwerden des Jods habe ich außer durch die bekannte „Stärkeprobe" auch in der Weise kontrolliert, daß der letzte der von auf einer Platte aufgenommenen 20 Streifen die Wiederholung des ersten war. Wenn die Schwärzung bei dem letzten Streifen auf dieselbe Wellenlänge fällt, wie bei dem ersten Streifen, so konnte in der Lösung während der Zeit der Aufnahme keine Veränderung eintreten, die spektroskopisch wahrnehmbar war.

Bei der Untersuchung der Bromide war die Konzentration $^1/_2$ und 2 mol/Liter, bei den Jodiden $^1/_2$, $^1/_{10}$ und $^1/_{20}$ mol/Liter, die Schichtdicke jedesmal 1 cm**.

Wenn wir nun den Wert der zu einer gewissen Wellenlänge gehörigen molekularen Extinktionskoeffizienten aufschreiben, so finden wir, daß die Größe der Absorption in nachstehender Reihenfolge ansteigt:

$$Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$$

und

$$Cl \rightarrow Br \rightarrow J.$$

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Herren Professoren Dr. L. v. Rhorer und Dr. J. Gróh meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für all ihre wertvollen Unterweisungen und Ratschläge, mit welchen sie meine Arbeit unterstützten.

Die Versuche wurden mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen und der Kornfeldschen Stiftung ausgeführt.

Pécs, Physikalisches Institut der „Elisabeth"-Universität.

* Sz. Papp, Diss. Budapest 1930.

** Bezüglich der Konzentration und Schichtdicke der Chloride siehe meine frühere Mitteilung.

Zur Theorie der Polarisation der Kombinationsstreuung in Kristallen.

Von **M. Leontowitsch** in Moskau.

(Eingegangen am 18. Februar 1930.)

Es wird besprochen, inwieweit die von Cabannes und Menzies beobachtete Polarisation der Kombinationsstreuung in Kristallen (Quarz und Kalkspat) eine theoretische Deutung zuläßt.

1. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von L. Mandelstam, Gr. Landsberg und Verfasser* wurde eine („klassische", im Grenzfalle hoher Temperaturen gültige) Theorie der Kombinationsstreuung in Kristallen gegeben. Diese Theorie erklärt das Auftreten der Trabanten in dem Streuspektrum durch diejenigen Schwankungen des Brechungsexponenten (im allgemeinen Schwankungen des optischen Dielektrizitätstensors), die infolge der Strukturschwankungen entstehen. Diese Strukturschwankungen sind durch die zu dem Bornschen „ultraroten" Teil des elastischen Spektrums des Kristalls gehörigen Schwingungen verursacht.

Ig. Tamm** hat eine von denselben Grundannahmen ausgehende Quantentheorie der Erscheinung gegeben, die die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes berücksichtigt. Diese Theorie ist von der erwähnten Einschränkung des Temperaturintervalls frei. Die Folgerungen, die die Polarisation der Streustrahlung betreffen, sind aber in beiden Theorien dieselben.

In der vorliegenden Arbeit möchte ich auf die Polarisationsfragen etwas näher eingehen, als es in der zitierten Arbeit von Mandelstam, Landsberg und Leontowitsch getan wurde.

Alles, was die Polarisation der Streuung betrifft, kann aus folgenden, in der zitierten Arbeit gegebenen Ausdrücken für die Komponenten des elektrischen Vektors des Streulichtes gefolgert werden.

$$\left.\begin{aligned} E_x &= A\,(G_{xy}\,E_y^0 + G_{xz}\,E_z^0), \\ E_z &= A\,(G_{zy}\,E_y^0 + G_{zz}\,E_z^0). \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Die x-Achse ist in die Richtung des einfallenden Strahles gelegt, die y-Achse in die Beobachtungsrichtung. A ist ein Proportionalitätsfaktor, E_y^0, E_z^0 sind Komponenten des elektrischen Vektors des einfallenden Lichtes. Der symmetrische Tensor $G_{\alpha\beta}$ (der für die beiden einer bestimmten Eigen-

* ZS. f. Phys. **60**, 334, 1930. In dieser Arbeit S. 338, Zeile 1, muß CaF_2 anstatt $CaCl_2$ stehen.

** Ebenda, S. 345.

frequenz entsprechenden Trabanten natürlich denselben Wert hat) hat folgende Gestalt:

$$G_{\alpha\beta} = \sum_{r\xi} g^r_{\alpha\beta,\xi}\, a_{r,\xi},$$

wo $\mathfrak{a}_r$ der Eigenvektor ist, der die Richtung der Schwingungen der r-ten Partikel der Elementarzelle bei den betrachteten Eigenschwingungen bestimmt. Die Tensorkomponenten $g^r_{\alpha\beta,\xi}$ sind für die Änderung des optischen Dielektrizitätstensors bei einer Strukturänderung maßgebend. Die Summation ist nach r über alle Partikel der Elementarzelle und nach ξ über die x-, y- und z-Komponenten von $\mathfrak{a}_r$ zu erstrecken.

2. Um die Polarisation des Streulichtes zu bestimmen, müssen wir in erster Linie die Bedingungen aufstellen, denen der Tensor $G_{\alpha\beta}$ infolge der Kristallsymmetrie genügen muß. Diese Symmetriebedingungen sind für einfache und für mehrfache Eigenschwingungen von verschiedener Form.

A. Einfache Eigenschwingungen. In diesem Falle genügt die eindeutig bestimmte Gesamtheit der Vektoren $\mathfrak{a}_r$ ($r = 1, 2, \ldots, q$, q = Zahl der Partikel in der Elementarzelle) — bis auf die gemeinsamen Vorzeichen — den Bedingungen der Symmetriegruppe des Kristalls*.

Der Tensor $G_{\alpha\beta}$ muß also auch der Symmetrie der Kristallgruppe genügen. Es ist aber zu bemerken, daß die Vektorengesamtheit $\{-\mathfrak{a}_r\}$ ebensogut wie die Gesamtheit $\{\mathfrak{a}_r\}$ die in Frage kommende Eigenschwingung charakterisieren kann, so daß das gemeinsame Vorzeichen aller Vektoren $\mathfrak{a}_r$ belanglos ist. Das Vorzeichen des Tensors $G_{\alpha\beta}$ ist aber durch die Vorzeichen von $\mathfrak{a}_r$ bestimmt und ist somit auch willkürlich und belanglos. Diese Willkür des Vorzeichens von $G_{\alpha\beta}$ steht also damit im Zusammenhang, daß $G_{\alpha\beta}$ nur die Amplitude der Änderung des Dielektrizitätstensors bei den entsprechenden Eigenschwingungen bestimmt. Aus diesen Überlegungen folgt, daß bei den Transformationen der Symmetriegruppe des Kristalls der Tensor $G_{\alpha\beta}$ entweder ganz unverändert bleibt, oder nur sein Vorzeichen ändert. Mit anderen Worten: Die quadratische Form:

$$\lambda \sum_{xy} G_{xy}\, x\, y \qquad (\text{wo } \lambda^2 = 1, \text{ also } \lambda = \pm 1)$$

bleibt bei den Transformationen der Gruppe invariant.

---

* Ich werde hier (wie auch in der zitierten Arbeit von Mandelstam, Landsberg und Leontowitsch) auf die Abhängigkeit der Eigenvektoren $\mathfrak{a}_r$ von der Wellenlänge und Wellenrichtung der elastischen Welle verzichten. Zieht man diese Abhängigkeit in Betracht, so muß man die Symmetriebetrachtungen entsprechend modifizieren.

Die eben erwähnte Bedeutungslosigkeit des Vorzeichens hat zur Folge, daß die Symmetriebedingungen weniger die Form von $G_{\alpha\beta}$ einschränken, als bei den meisten bekannten Problemen.

Die folgende Tabelle 1 gibt die für verschiedene kristallographische Systeme möglichen Formen des Tensors $G_{\alpha\beta}$ an:

Tabelle 1. Einfache Eigenschwingungen.

In der Tabelle sind die von Null verschiedenen Komponenten von $G_{\alpha\beta}$ angegeben. Die Indizes 1, 2, 3 beziehen sich auf die mit dem Kristall verbundenen Achsen. Für optisch einachsige Kristalle bezieht sich der Index 3 auf die Richtung der optischen Achse.

I. Triklin	Beliebige $G_{\alpha\beta}$
II. Monoklin	a) G_{11}, G_{22}, G_{33}, G_{23} b) G_{23}, G_{31}
III. Rhombisch	a) G_{11}, G_{22}, G_{33} b) G_{12}, oder G_{23}, oder G_{31}
IV. Tetragonal, Trigonal, Hexagonal	$G_{11} = G_{22}$; G_{33}
V. Kubisch	$G_{11} = G_{22} = G_{33}$

Wir werden jetzt zu der Betrachtung der Polarisation der den einfachen Eigenschwingungen entsprechenden Trabanten übergehen.

Haben wir einen optisch einachsigen Kristall vor uns und liegt seine optische Achse in der Richtung einer der oben definierten Achsen x, y oder z, so sind nur die Diagonalkomponenten des Tensors $G_{\alpha\beta}$ von Null verschieden (wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist). Aus (1) folgt dann, daß der elektrische Vektor des Streulichtes die Richtung der z-Achse hat. Wir werden im folgenden solche (der Polarisation der Grundlinien parallele) Polarisation mit π bezeichnen. Der Fall, daß der elektrische Vektor die Richtung der x-Achse hat, die Polarisation also senkrecht zu der Polarisation der Grundlinien ist, soll mit σ und endlich der Fall der unpolarisierten Kombinationsstreuung mit u bezeichnet werden.

B. Mehrfache Eigenschwingungen. Wir werden uns mit der Betrachtung von zweifachen Eigenschwingungen begnügen. Es seien $\{\boldsymbol{a}_r\}$ und $\{\boldsymbol{a}'_r\}$ zwei passend normierte Gesamtheiten der Eigenvektoren, welche die uns interessierende Eigenschwingung charakterisieren.

Die Vektorsysteme

$$\{\lambda \boldsymbol{a}_r + \mu \boldsymbol{a}'_r\} \quad \text{und} \quad \{-\mu \boldsymbol{a}_r + \lambda \boldsymbol{a}'_r\} \qquad (\lambda^2 + \mu^2 = 1)$$

sind wieder zwei normierte Eigenvektorsysteme.

Zu den Vektorgesamtheiten $\{\boldsymbol{a}_r\}$ und $\{\boldsymbol{a}'_r\}$ gehören die Tensoren $G_{\alpha\beta}$ und $G'_{\alpha\beta}$. Wie aus dem eben Gesagten folgt, brauchen die Tensoren $G_{\alpha\beta}$

und $G'_{\alpha\beta}$, wie auch die Vektorgesamtheiten $\{\mathfrak{a}_r\}$ und $\{\mathfrak{a}'_r\}$, einzeln genommen, der Symmetrie der Kristallgruppe nicht zu genügen. Es soll nun in Betracht gezogen werden, daß die Änderungen der Brechungsexponenten bei den uns interessierenden Schwingungen allgemein durch die Tensoren der Form $\lambda G_{\alpha\beta} + \mu G'_{\alpha\beta}$, die zu dem Eigenvektorensystem $\{\lambda\mathfrak{a}_r + \mu\mathfrak{a}'_r\}$ gehören (und nur durch diese Tensoren), charakterisiert werden können.

Bei den Transformationen der Kristallgruppe muß der Tensor $G_{\alpha\beta}$ (wie auch $G'_{\alpha\beta}$) in einen Tensor übergehen, der die Brechungsexponentenänderungen bei denselben Eigenschwingungen charakterisiert, also in einen Tensor der Form $\lambda G_{\alpha\beta} + \mu G'_{\alpha\beta}$. Wir können diese Forderung folgendermaßen formulieren: Bei den Transformationen der Kristallgruppe müssen die quadratischen Formen der Schar

$$\lambda \sum_{xy} G_{xy}\, x\, y + \mu \sum_{xy} G'_{xy}\, x\, y$$

in Formen derselben Schar transformiert werden.

In der Tabelle 2 ist die Gestalt der Tensoren $G_{\beta\alpha}$ und $G'_{\alpha\beta}$ angegeben, welche dieser Forderung und daher auch den Symmetriebedingungen genügen. Wir beschränken uns auf wenige Kristallgruppen, auf diejenigen nämlich, für welche die Untersuchung sich am einfachsten durchführen läßt, und auf diejenigen, welche für den Vergleich mit dem Experiment von Interesse sind ($3\,D$ = Quarz, $3\,Di$ = Kalkspat).

Tabelle 2. Zweifache Eigenschwingungen.
Von Null verschiedene Komponenten von $G_{\alpha\beta}$ und $G'_{\alpha\beta}$ und die Relationen zwischen ihnen.

Tetragonal $4\,C$*	a) $G'_{33} = G_{33}$; $G'_{22} = G_{11}$; $G'_{11} = G_{22}$; $G'_{12} = -G_{12}$ b) $G'_{23} = G_{31}$; $G'_{31} = -G_{23}$
Tetragonal $4\,D$, $4\,Di$	a) $G'_{33} = G_{33}$; $G'_{11} = G_{11}$; $G_{11} = G_{22}$; $G'_{12} = -G_{12}$ a') $G'_{33} = G_{33}$; $G'_{11} = G_{22}$; $G'_{22} = G_{11}$; $G_{11} \pm G_{22}$; $G'_{12} = G_{12} = 0$ b) $G'_{23} = G_{31}$; $G'_{31} = -G_{23}$
Trigonal $3\,D$ (Quarz) und $3\,Di$ (Kalkspat)	a) G_{33}; $G_{11} = G_{22}$; $G'_{\alpha\alpha} = G_{\alpha\alpha}$ b) $G'_{23} = G_{31}$; $G'_{31} = -G_{23}$

Die Auffindung der möglichen Formen der Tensoren $G_{\alpha\beta}$ und $G'_{\alpha\beta}$ wird durch folgende Bemerkung erleichtert. Betrachten wir die Einhüllende der Schar der Flächen zweiter Ordnung:

$$\lambda \sum G_{xy}\, x\, y + \mu \sum G'_{xy}\, x\, y = C \qquad (\lambda^2 + \mu^2 = 1),$$

* Bezeichnungen von Wyckoff. Die Schönfliesschen Symbole der angegebenen Gruppen sind C_4, D_4, D_{4h}, C_3, D_3, D_{3d}.

so ist die Gleichung dieser Einhüllenden

$$(\sum G_{xy}\, x\, y)^2 + (\sum G'_{xy}\, x\, y)^2 = C^2.$$

Die Einhüllende muß die Symmetrie der Kristallgruppe haben.

Gehen wir zu der Behandlung der Polarisation über, so müssen wir bemerken, daß es am bequemsten ist, die durch $G_{\alpha\beta}$ und $G'_{\alpha\beta}$ bestimmten Anteile des elektrischen Vektors der Streustrahlung einzeln zu berechnen und dann ihre Intensitäten zu addieren, da diese Anteile inkohärent sind.

Für die Kristalle Quarz und Kalkspat (Gruppe 3 D und 3 Di) ist bei den zweifachen Eigenschwingungen außer der bei den einfachen Schwingungen einzig möglichen Polarisation π noch diejenige möglich, die dem Falle entspricht, daß G_{31} und G_{23} von Null verschieden sind; liegt die optische Achse (Achse 3) in der Richtung der z-Achse, so ergibt sich nach (1)

$$E_x \sim G_{31} E_z^0 + G'_{31} E_z^0,$$
$$E_z \sim G_{23} E_y^0 + G'_{23} E_y^0.$$

Daraus ist leicht zu schließen, daß bei Beleuchtung mit einem unpolarisierten Lichte das Streulicht unpolarisiert bleibt. Hat aber die optische Achse die Richtung der x-Achse, also die Richtung des einfallenden Strahles, so muß man in (1) die Indizes 3 für x und 2 für y und 1 für z nehmen; dabei bekommt man

$$E_x \sim (G_{23} E_z^0 + G_{31} E_y^0) + (G'_{23} E_z^0 + G'_{31} E_y^0),$$
$$E_z \sim 0.$$

Wir haben also den Fall der σ-Polarisation vor uns. In dem vorliegenden Falle gibt es also zwei Möglichkeiten (π, π) und (u, σ)*. Es ist noch zu bemerken, daß für tetragonale Kristalle [z. B. für die Gruppen 4 D und 4 Di, vgl. Tabelle 2, Fälle a), a')] der Polarisationszustand der Trabanten nicht nur von der Lage der optischen Achse, sondern auch noch von der Orientierung anderer kristallographischer Richtungen abhängt.

3. Vergleich der theoretischen Folgerungen mit den Versuchsergebnissen. Die Polarisation der Kombinationsstreuung in Kristallen wurde von Cabannes** (Quarz und Kalkspat) und Menzies*** (Quarz) experimentell studiert. Ihre Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Betrachten wir zuerst die Verhältnisse

---

* Die erste Angabe in der Klammer bezieht sich also auf den Fall: optische Achse $\parallel z$, die zweite: optische Achse $\parallel x$.

** J. Cabannes, C. R. **188**, 249, 1929 und Trans. Faraday Soc. **25**, 820, 1929, Nr. 12.

*** A. Menzies, Phil. Mag. **8**, 511, 1929.

beim Kalkspat. Dank den Arbeiten von Kornfeld* und Brester** kennen wir die Mehrfachkeit der die CO_3-Gruppe charakterisierenden Eigenschwingungen. Diese Daten sind auch in der Tabelle 3 wiedergegeben. In der letzten Zeile der Tabelle sind endlich die nach der entwickelten Theorie (unter Berücksichtigung dieser Daten) möglichen Polarisationszustände der Trabanten angegeben. In diesem „kurzwelligen" Gebiet ist nur die Polarisation (π, π) des stärksten Trabanten $\lambda_i = 9{,}23\,\mu$ in Übereinstimmung mit der Theorie. Die Polarisation (σ, u) des Trabanten $14\,\mu$ (und des schwachen Trabanten $7\,\mu$, der von Cabannes als Oktave von $14\,\mu$ gedeutet wird) kann dagegen nach der Theorie nicht erklärt werden. Der $\lambda_i = 11{,}5\,\mu$ entsprechende Trabant wurde von Cabannes nicht beobachtet.

Tabelle 3. Polarisation der Kombinationsstreuung bei Kalkspat (nach Cabannes).

Infrarote Wellenlänge	Charakter der Eigenschwingung	Mehrfachkeit	Polarisation der Beleuchtung mit dem natürlichen Licht (ϱ = Depolarisationsgrad)		Theoretische Möglichkeiten	
			Optische Achse $\parallel z$	Optische Achse $\parallel x$	Optische Achse $\parallel z$	Optische Achse $\parallel x$
64		—	σ ($\varrho = 1{,}5$)	σ ($\varrho = 3{,}6$)		
45		—	—	—		
35,5		—	σ ($\varrho = 1{,}5$)	σ ($\varrho = 3{,}6$)		
14,0	el. Moment $\perp$ Achse	2	σ	u	π u	π σ
(11,5)	el. Moment $\parallel$ Achse	1	—	—	—	—
923	inaktiv	1	π	π	π	π
7,0	—	—	σ	u	π u	π σ
5,7	el. Moment $\perp$ Achse	2	—	—	π u	π σ

Was das „langwellige" Gebiet betrifft, so ist es mir nicht gelungen, die entsprechenden Trabanten mit den bestimmten Eigenschwingungen, die nach der Theorie von Brester möglich sind, eindeutig zu identifizieren und in dieser Weise ihre Mehrfachheit zu bestimmen. Man muß aber bemerken, daß nach Brester im Kalkspat nur ein- und zweifache Eigenschwingungen möglich sind. Für Trabanten, die solchen Eigenschwingungen entsprechen, ist aber nach unserer Theorie nur die Polarisation (π, π) und (u, σ) möglich.

* H. Kornfeld, ZS. f. Phys. **26**, 205, 1924.

** C. J. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen. Diss. Göttingen. Auszug, ZS. f. Phys. **24**, 324, 1924.

Für beide Trabanten 64 μ und 35 μ hat Cabannes den Depolarisationsgrad $\varrho = 1{,}5$ (optische Achse $\| z$) und $\varrho = 3{,}6$ (optische Achse $\| x$) erhalten. Nach unserer Theorie ist der Fall (u, σ) möglich*, also der Depolarisationsgrad $\varrho = 1$ und $\varrho = \infty$. Man kann also hier nur von einer qualitativen Übereinstimmung reden. Es soll in diesem Zusammenhang bemerkt werden, daß Wood** den Trabanten 64 μ in drei nahe beieinander liegende getrennt hat.

Tabelle 4. Polarisation der Kombinationsstreuung bei Quarz (nach Menzies).

λ_i	Optische Achse $\| z$	Optische Achse $\| x$
118	u	u
79,4	σ	u
47,8	π	π
37,7	σ	σ
28,1	π	(π)
24,6	u	(π)
21,5	π	π
18,9	(π)	(σ)
14,4	σ	(π)
12,5	σ	σ
9,15	π	σ
8,64	σ	π
8,1	(σ)	(π)
7,7	(π)	—
7,3	(π)	—

Was die Verhältnisse bei Quarz betrifft, so ist vor allem zu bemerken, daß die Mehrfachheit seiner Eigenschwingungen (soweit mir bekannt ist) noch nicht bestimmt ist. Aus der Bresterschen Theorie folgt aber, daß im Quarz auch jedenfalls nur ein- und zweifache Eigenschwingungen möglich sind, so daß nach unserer Theorie wieder nur Polarisationen (π, π) und (u, σ) möglich wären. Wir können also nur die (π, π)-Polarisation der stärksten Trabanten 47,8 und 21,5 (auch 28,1) erklären.

Wir müssen also feststellen, daß der in der zitierten Arbeit benutzte einfache Ansatz in der dort gegebenen Form nicht ausreicht, um die Polarisation der Kombinationsstreuung im ganzen zu deuten. Er ist nur für die Deutung der Polarisation einiger wenigen, wenn auch der stärksten Trabanten ausreichend.

Es scheint aber weiter, daß die Polarisation des Streulichtes von der Art (σ, σ) und (σ, u) nur unter der Annahme erklärt werden kann, daß die

* Unter der Annahme, daß diese Eigenschwingungen doppelt sind.
** R. Wood, Phil. Mag. **6**, 729, 1928.

Schwingungsrichtung des Streulichtes (für eine bestimmte Beobachtungsrichtung) nicht nur von der Richtung des elektrischen Vektors des einfallenden Lichtes, sondern auch von der Richtung seiner Wellennormale abhängt. Das wird der Fall sein, wenn wir annehmen, daß bei den Strukturschwankungen nicht nur die Brechungsindizes, sondern auch die die „optische Aktivität" des Kristalls bestimmenden Parameter sich verändern werden. Es kann dabei der Kristall in dem unversehrten Zustand natürlich auch optisch inaktiv sein.

Nachtrag bei der Korrektur. Um den eben hervorgehobenen Umstand in Rechnung zu ziehen, können wir in derselben Weise wie bei der Behandlung der Änderungen des Brechungsexponenten verfahren. Im Falle der optischen Aktivität hängt die elektrische Polarisation $\boldsymbol{P}$ von $\boldsymbol{E^0}$ folgendermaßen ab:

$$E_\alpha^0 + 4\pi P_\alpha = \sum_\beta \varepsilon_{\alpha\beta} E_\beta^0 + i\,[\boldsymbol{E^0}\,\boldsymbol{G}],$$

wo der sogenannte Gyrationsvektor $\boldsymbol{G}$ linear von der Richtung $\boldsymbol{n}$ der Wellennormale des einfallenden Lichtes abhängt. Betrachtet man die Änderungen $\boldsymbol{\Delta P}$ der Polarisation bei den Strukturschwankungen und zerlegt man $\boldsymbol{\Delta P}$ in Teile, von denen jeder durch die elastischen Wellen einer bestimmten Eigenfrequenz ω_0 verursacht wird, so erhält man für den elektrischen Vektor des Streulichtes (der Frequenz $\nu_0 \pm \omega_0$) den Ausdruck:

$$E_\alpha \sim \sum_\beta G_{\alpha\beta} E_\beta^0 + i\,[\boldsymbol{E^0}\,\boldsymbol{F}]_\alpha \qquad (2)$$

wo

$$F_\alpha = \sum_\beta f_{\alpha\beta} n_\beta + [\boldsymbol{f}\,\boldsymbol{n}]_\alpha$$

ist. $f_{\alpha\beta}$ ist ein symmetrischer Tensor, $\boldsymbol{f}$ ein Vektor, welche neben $G_{\alpha\beta}$ die Änderungen der optischen Konstanten des Kristalls bei den betrachtenden Eigenschwingungen charakterisieren. Es ist zu bemerken, daß der antisymmetrische Teil in der Abhängigkeit des Gyrationsvektors $\boldsymbol{G}$ von $\boldsymbol{n}$, dessen Änderung das Glied $[\boldsymbol{f}\,\boldsymbol{n}]$ ausdrückt (in erster Annäherung bei Vernachlässigung der Doppelbrechung), ohne Einfluß auf die beobachtbare Drehung der Polarisationsebene ist.

Im Falle der optisch einachsigen Kristalle folgt aus Symmetriegründen, daß der symmetrische Tensor $f_{\alpha\beta}$ dieselbe Form haben muß, wie der Tensor $G_{\alpha\beta}$ (Tabelle 1 und 2). Der Vektor $\boldsymbol{f}$ kann im Falle der einfachen Eigenschwingungen nur die Richtung der optischen Achse haben. Im Falle der Doppelschwingungen gibt es noch eine andere Möglichkeit: der (nicht ein-

deutig definierte) Vektor $\boldsymbol{f}$ kann nämlich senkrecht auf der optischen Achse stehen.

In dem Grenzfalle $G_{\alpha\beta} = 0 : f_{\alpha\beta} = 0$, also nur $\boldsymbol{f} \neq 0$ folgt aus (2):

$$\boldsymbol{E} \sim [\boldsymbol{E}^0 [\boldsymbol{f}\boldsymbol{n}]] = -\boldsymbol{n}(\boldsymbol{E}^0 \boldsymbol{f})$$

und es ergibt sich somit die gewünschte Polarisation von der Art (σ, σ). Nimmt man an, daß nicht nur f, sondern auch $G_{\alpha\beta}$ und $f_{\alpha\beta}$ von Null verschieden sind, so kann man auch andere Fälle der Polarisation deuten.

Obwohl man somit mit Hilfe der entwickelten Vorstellung die komplizierten Fälle der Polarisation des Trabanten qualitativ erklären kann scheint es mir zweifelhaft zu sein, ob die Änderungen der optischen Aktivität quantitativ ausreichen, um die Intensität der in Frage kommenden Trabanten zu deuten.

Moskau, Institut der theoretischen Physik der I. Staatsuniversität.

Temperaturen von Riesen- und Zwergsternen.

Von **Bernhard Sticker** in Bonn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1930.)

Nach Klarlegung der theoretischen Grundlagen des Temperatur-Leuchtkrafteffektes wird eine exakte numerische Darstellung desselben für alle Spektralklassen gegeben und einige Anwendungen daraus besprochen.

Der Temperaturunterschied in den Atmosphären von Riesen- und Zwergsternen vom gleichen Spektraltypus ist in der letzten Zeit mehrfach Gegenstand experimenteller Untersuchung gewesen*. Da die Verfasser sich hierbei mit einer qualitativen Bestätigung des Effektes begnügt haben, sei hier unter Zugrundelegung der von mir veröffentlichten Studie über die Farbunterschiede zwischen Riesen und Zwergen** die Untersuchung auf eine streng numerische Basis gestellt und zugleich die theoretischen Grundlagen der Temperatur-Leuchtkraftbeziehung klargestellt.

1. Sterne des gleichen Spektraltypus sind solche gleichen Ionisationsgrades. Wir wenden auf sie die bekannte Sahasche Gleichung der thermischen Ionisation an:

$$\log \frac{x}{1-x} = -\frac{5043\,V}{T} + 2{,}5 \log T - 6{,}5 - \log P_e. \qquad (1)$$

Hierin bezeichnet wie gewöhnlich x den Ionisationsgrad, d. h. die relative Anzahl der ionisierten Atome, $1 - x$ die der neutralen, V das Ionisierungspotential, T die effektive Temperatur und P_e den Elektronendruck. Durch Differentiation bei konstantem Ionisationsgrad erhält man die Beziehung zwischen Temperatur- und Druckänderung:

$$dT = d\log P_e \cdot \frac{T^2}{1{,}08\,T + 5043\,V}, \qquad (2)$$

bzw. durch Differentiation nach dem inversen Argument:

$$d(1/T) = -d\log P_e \cdot \frac{1}{1{,}08\,T + 5043\,V}. \qquad (3)$$

Diese letzte Gleichung wird sich besonders fruchtbar für die Diskussion erweisen.

---

* N. W. Storer, A photometric study of the continuous spectra of giant and dwarf stars. Bull. Lick Obs. Nr. 410, 1929; L. Hufnagel, Temperatures of giants and dwarfs. Harv. Obs. Circ. Nr. 343, 1929.

** B. Sticker, Untersuchungen über Sternfarben. I. Die Beziehung zwischen Farbe und Leuchtkraft. Veröffentl. Sternwarte Bonn Nr. 23, 1930.

Sterne verschiedener Leuchtkraft unterscheiden sich durch ihre Dichte (die Dichte eines K 0-Zwerges ist etwa 10000 mal größer als die eines K 0-Riesen) und durch den Druck in ihren Atmosphären. Nach Gleichung (2) und (3) wird sich also auch die effektive Temperatur derselben ändern: diese letzte Größe ist aber der Beobachtung direkt zugänglich*, sei es durch das Studium der Form der Energiekurve des kontinuierlichen Spektrums unter Vergleich mit dem Planckschen Strahlungsgesetz für den schwarzen Strahler (Storer und Hufnagel) oder durch die Methode der Farbenindizes, deren Beziehung zur Temperaturskale eindeutig bekannt ist (Sticker). Beide Methoden liefern die sogenannte Farbtemperatur.

Wie man aus Gleichung (3) entnimmt, ändert sich die reziproke Temperatur nahezu linear mit $\log P_e$ (d. h. anschaulich ausgedrückt mit der prozentualen Druckänderung dP/P); wenigstens gilt dies für nicht zu hohe Temperaturen — $c/T > 0{,}5$ —, da das Ionisierungspotential V durchweg größer als 4 ist. Es wird deshalb zweckmäßig sein, sich bei allen Rechnungen auf die reziproke Temperaturskale, und zwar die gebräuchliche c/T-Skale ($c = 14320\,\mu$ grad) zu beziehen. Da die Erfahrung zeigt, daß sich für die späten Spektralklassen G 5 bis K 5 c/T ebenfalls nahezu linear mit der absoluten Helligkeit ändert (s. unten), hat diese Maßnahme den weiteren Vorteil, leicht von Temperatur- zu Druckänderungen übergehen zu können.

Gleichung (3) läßt noch einen weiteren bedeutungsvollen Umstand erkennen. Je größer das Ionisierungspotential V ist, um so langsamer nimmt c/T zu bei gegebener Druckabnahme. Bedenkt man, daß mit fortschreitendem Spektraltypus, d. h. fortschreitender Temperatur, der Ionisationsgrad zunimmt und damit auch automatisch das mittlere Ionisierungspotential, so findet man hier vielleicht die Erklärung dafür, daß der Temperatureffekt bei den frühen Spektralklassen weniger stark ausgesprochen ist als bei den späteren, wie es die Erfahrung gezeigt hat.

2. In den „Untersuchungen über Sternfarben", Teil I, habe ich eine Tabelle angegeben, welche die Änderung des Farbenindex für alle Spektralklassen von B bis K von Größenklasse zu Größenklasse enthält. Diese Tabelle, die dort rein differentiell gegeben war (der Farbenindex eines Sternes der absoluten Helligkeit -1^M war willkürlich gleich $0{,}00^m$ gesetzt), sei hier unter Angabe der absoluten Werte wiederholt, und zwar in vierfacher Ausführung: 1. in der Skale der Göttinger Aktinometrie, die der Originalarbeit ausschließlich zugrunde liegt; 2. in der Kingschen Farbenindexskale,

* Der mittlere Druck in den Sternatmosphären ist nur der Größenordnung nach zu bestimmen und beträgt etwa 10^{-4} bis 10^{-5} Atm.

Tabelle 1. Beziehung zwischen Farbenindex, c/T. T und absoluter Helligkeit für die Spektralklassen B bis K.

Spektrum	abs. Helligkeit	F. I. Gött.	F. I. King	c/T	T
B 5	-1^M	$-0{,}52^m$	$-0{,}21^m$	0,90	15 910°
	0	−0,47	−0,16	0,98	14 610
	+1	−0,42	−0,11	1,06	13 510
A 5	−1	−0,15	+0,16	1,52	9 420
	0	−0,13	+0,18	1,56	9 180
	+1	−0,10	+0,21	1,60	8 950
	+2	−0,08	+0,23	1,64	8 730
	+3	−0,06	+0,25	1,68	8 520
F 5	−1	+0,43	+0,73	2,48	5 770
	0	+0,32	+0,62	2,31	6 200
	+1	+0,22	+0,53	2,15	6 660
	+2	+0,15	+0,46	2,03	7 050
	+3	+0,14	+0,45	2,01	7 120
	+4	+0,15	+0,46	2,03	7 050
	+5	+0,17	+0,48	2,06	6 950
G 0	−1	+0,55	+0,83	2,65	5 400
	0	+0,48	+0,77	2,55	5 620
	+1	+0,42	+0,72	2,46	5 820
	+2	+0,37	+0,67	2,38	6 020
	+3	+0,33	+0,63	2,31	6 200
	+4	+0,30	+0,61	2,28	6 280
	+5	+0,31	+0,62	2,30	6 230
	+6	+0,34	+0,65	2,35	6 090
G 5	−1	+0,85	+1,08	3,08	4 650
	0	+0,79	+1,03	2,99	4 790
	+1	+0,72	+0,97	2,90	4 940
	+2	+0,66	+0,92	2,81	5 100
	+3	+0,59	+0,87	2,72	5 260
	+4	+0,52	+0,81	2,62	5 450
	+5	+0,46	+0,76	2,53	5 660
	+6	+0,39	+0,70	2,43	5 890
K 0	−1	+1,11	+1,30	3,45	4 150
	0	+1,04	+1,24	3,35	4 270
	+1	+0,97	+1,18	3,24	4 420
	+2	+0,89	+1,11	3,13	4 580
	+3	+0,80	+1,04	3,01	4 760
	+4	+0,71	+0,97	2,89	4 960
	+5	+0,61	+0,89	2,76	5 190
	+6	+0,51	+0,81	2,62	5 470
K 5	−1	+1,59	+1,70	4,12	3 480
	0	+1,52	+1,64	4,02	3 560
	+1	+1,45	+1,58	3,92	3 650
	+2	+1,37	+1,51	3,80	3 770
	+3	+1,28	+1,44	3,68	3 890
	+4	+1,19	+1,37	3,56	4 030
	+5	+1,09	+1,28	3,42	4 190
	+6	+0,99	+1,20	3,28	4 370

deren Beziehung zur Temperaturskale Brill* untersucht hat. — Die Beziehung zwischen der Göttinger und der Kingschen Skale ist nach Sticker** folgende:

$$\text{F. I.}_{\text{King}} = \text{F. I.}_{\text{Gött.}} \cdot 1{,}00 + 0{,}31^{\text{m}} \text{ für } \text{F. I.}_{\text{Gött.}} < +0{,}35^{\text{m}}.$$
$$= \text{F. I.}_{\text{Gött.}} \cdot 0{,}82 + 0{,}39^{\text{m}} \text{ für } \text{F. I.}_{\text{Gött.}} > +0{,}35^{\text{m}},$$

3. in der Brillschen c/T-Skale, die mit der Kingschen Farbenindexskale durch folgende Beziehung verbunden ist:

$$c/T = 1{,}25 + 1{,}69 \text{ F. I.}_{\text{King}},$$

und 4. in der eigentlichen Temperaturskale, $c = 14320\,\mu$grad gesetzt. Fig. 1 gibt den Zusammenhang zwischen c/T und absoluter Helligkeit für die verschiedenen Spektralklassen wieder. Die Zahlenwerte gelten hier, wie in der Tabelle, streng für die beistehenden Spektraltypen. Sie sind im einzelnen aus folgendem Material abgeleitet:

B	60	Sterne
A	363	„
F	349	„
G	289	„
K	480	„

Die Streuung der Einzelwerte ist bei den frühen Typen (B und A) besonders groß und der F. I. selber bekanntlich ein schlechtes Temperaturäquivalent für die ganz heißen Sterne, so daß hier der Effekt nicht besonders verbürgbar ist.

Es wird von Interesse sein, die Werte der Tabelle 1 mit denen von Storer und Hufnagel zu vergleichen. Ein Vergleich, der aber unbefriedigend bleiben muß, einmal wegen der geringen Zahl der Sterne (Storer: 17 F-, 15 G- und 13 K-Sterne; Hufnagel: 12 G-, 35 K-Sterne), und da die Angaben der Verfasser über die Temperaturdifferenz zwischen Riesen und Zwergen ohne genaue Angaben über die jeweilige Amplitude der absoluten Helligkeiten wenig brauchbar sind***. In der folgenden Tabelle sind daher für mehrere absolute Helligkeiten die stark abgerundeten Werte von c/T zusammengestellt, wobei aber zu beachten ist, daß die verschiedenen

---

* Astr. Nachr. **223**, Nr. 5335, 1924.

** B. Sticker, Untersuchungen über Sternfarben. I. Die Beziehung zwischen Farbe und Leuchtkraft. Veröffentl. Sternwarte Bonn Nr. 23, 1930.

*** Solange eine allgemein anerkannte Festlegung der absoluten Helligkeiten des Riesen- und Zwergastes des Hertzsprung-Russel nicht getroffen ist, wird man nicht umhin können, statt der üblichen einfachen Unterscheidung Riesen — Zwerge die jeweils gemeinten absoluten Helligkeiten, die von Fall zu Fall ganz verschieden sein können, anzugeben. Siehe auch Abschnitt 4!

Temperatursysteme nach Skale und Nullpunkt merklich differieren und nur ein relativer Vergleich möglich ist.

Tabelle 2. c/T-Werte für verschiedene Spektralklassen und absolute Helligkeiten nach Storer, Hufnagel und Sticker.

	0^M	$+3^M$	$+6^M$			0^M	$+3^M$	$+6^M$	
G 0	2,6	2,2	2,0	Sto.	K 0	3,2	2,5	2,3	Sto.
	—	—	—	Huf.		4,1	3,6	3,2	Huf.
	2,5	2,3	2,4	Sti.		3,4	3,0	2,6	Sti.
G 5	2,6	2,2	2,2	Sto.	K 5	—	—	—	Sto.
	3,6	3,0	3,2	Huf.		5,0	4,3	4,0	Huf.
	3,0	2,7	2,4	Sti.		4,0	3,7	3,3	Sti.

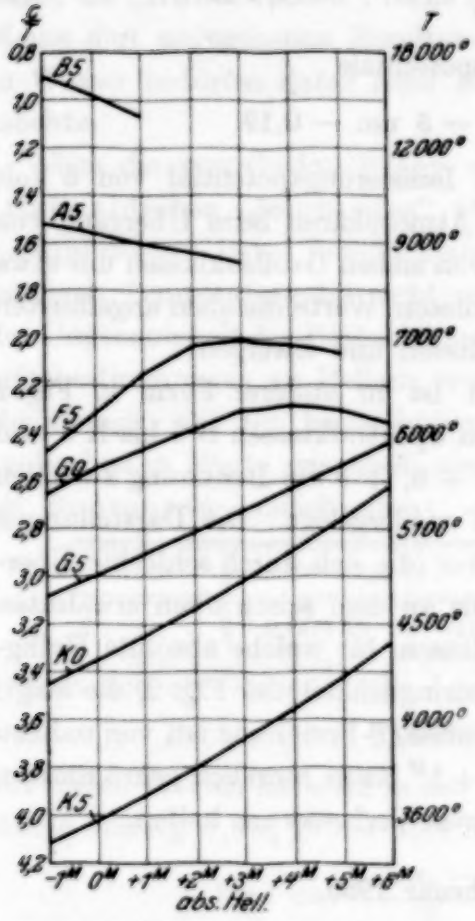


Fig. 1. Beziehung zwischen c/T und absoluter Helligkeit für die Spektralklassen B bis K.

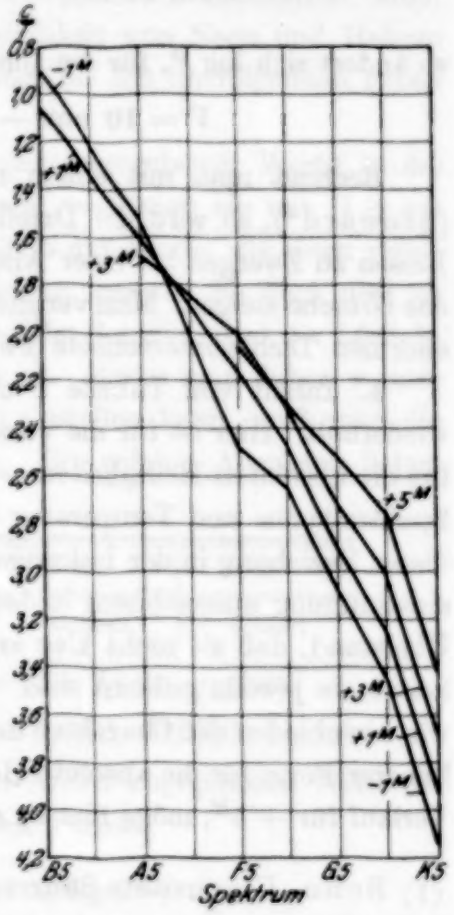


Fig. 2. Beziehung zwischen c/T und Spektralklasse für verschiedene absolute Helligkeiten.

Hiernach ergibt sich für Hufnagel für alle Spektralklassen fast gleichmäßig eine Zunahme der Temperatur um 125° für eine absolute Größe, für Storer dagegen bedeutend höhere Werte bis zum $2^1/_2$fachen bei K 0;

zwischen beiden bewegen sich die aus der Tabelle 1 entnommenen Werte. Auch das merkwürdige Verhalten der F-Sterne nach Tabelle 1 findet seine Bestätigung in den folgenden Storerschen Zahlen für die Klasse F0:

$$M = 0,\ c/T = 1{,}8;\ M = 2{,}5,\ c/T = 1{,}4;\ M = 5,\ c/T = 1{,}8;$$

3. Wir sind nunmehr in der Lage, an Hand der Tabelle 1 auch Näheres über die Druckänderungen in den Sternatmosphären, die ja die Ursache des Temperatureffektes sind, zu erfahren. Für die späten Typen G0 bis K5, die wir allein hier betrachten wollen, ändert sich c/T nach Tabelle 1 um 0,08 bis 0,10 für eine absolute Größe. Schreiben wir Gleichung (3) in der folgenden Form:

$$d \log P_e = - \frac{1{,}08\,T + 5043\,V}{c} \cdot d\,(c/T), \qquad (4)$$

so ändert sich $\log P_e$ für die Ionisierungspotentiale

$$V = 10 \text{ um } -0{,}38,\ V = 5 \text{ um } -0{,}19.$$

Rechnet man mit einem mittleren Ionisierungspotential von 6 Volt (Steward*), so wird der Druck in den Atmosphären beim Übergang von Riesen zu Zwergen bei einer Amplitude von sieben Größenklassen um etwa das 60fache steigen. Man vergleiche mit diesem Werte die oben angeführten enormen Dichteunterschiede zwischen Riesen und Zwergen!

4. Inhalt von Tabelle 1 und Fig. 1 ist in anderer Form in Fig. 2 wiederholt. Hier ist für die verschiedenen Spektralklassen B5 bis K5 und für die absoluten Helligkeiten -1, $+1$, $+3$, $+5$ die Beziehung zwischen Spektraltypus und Temperatur bzw. c/T niedergelegt. Die Darstellungen dieser Beziehung in der bisherigen Literatur (die sich durch schlechte Übereinstimmung auszeichnen) leiden ebenfalls an dem schon oben erwähnten Übelstand, daß sie nicht klar erkennen lassen, für welche absolute Helligkeiten sie jeweils gedacht sind. Die Eindringlichkeit der Fig. 2, die zeigt, wie verschieden der Charakter der Spektrum-c/T-Beziehung ist, von nahezu linearer Form für die absolute Helligkeit $+1^M$ bis zu merklich gekrümmtem Verlauf für $+5^M$, möge hier zu einer kleinen Verbesserung helfen.

Bonn, Universitäts-Sternwarte, Februar 1930.

* Pop. Astr. **31**, 88, 1923.

Bemerkung zu meiner Arbeit*: Über die Löslichkeit der Edelgase in Wasser.

Von **S. Valentiner** in Clausthal.

(Eingegangen am 20. Februar 1930.)

Herr Dr. Noack, Leverkusen, hatte die Freundlichkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, daß die Werte der Löslichkeit des Heliums in Wasser von Cady, Elsey und Berger**, die ich als „Ostwaldsche Löslichkeiten" in die Rechnungen der oben genannten Arbeit eingeführt habe, die „Bunsenschen", nicht die „Ostwaldschen Löslichkeiten" sind. Meine dort angegebenen Resultate der Löslichkeit von Neon und Helium in Wasser bedürfen daher einer Berichtigung, die ich im folgenden geben möchte.

Um die von Cady, Elsey und Berger angegebenen Werte in die „Ostwaldschen Löslichkeiten" überzuführen, muß man sie mit $(1 + at)$ multiplizieren. Dabei kommt man nun freilich auf Werte, die einen regelmäßigen Temperaturgang nicht mehr erkennen lassen. Es liegt dies an der Ungenauigkeit der Beobachtungen, die bei der Schwierigkeit der Löslichkeitsbestimmungen an Helium verständlich ist. Bevor man daher weitere Rechnungen mit den beobachteten Werten anstellen kann, muß man die beobachteten Werte graphisch ausgleichen. Ein solcher Ausgleich liefert als Bunsensche Löslichkeiten:

	0°	10°	20°	30°
β	0,009 55	0,008 95	0,0085	0,0081

woraus sich als Ostwaldsche Löslichkeiten die Werte ergeben:

l . . . . 0,00955 0,0093 0,0091 0,0090.

Mit diesen Werten habe ich in der in meiner Arbeit angegebenen Weise die Werte von a_0, a_1, a_2 in der dort mitgeteilten Formel

$$\log l = \frac{273\, a_1 - a_0}{T} + 2{,}3\, a_1 \log T + a_2 \qquad (1)$$

berechnet und gefunden

$$a_0 = -95,\ a_1 = 1{,}6,\ a_2 = -12{,}933,$$

* S. Valentiner, ZS. f. Phys. **42**, 253, 1927.

** H. P. Cady, H. M. Elsey, E. V. Berger, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1456, 1922.

so daß gilt:

$$\log l = \frac{532}{T} + 3{,}68 \log T - 12{,}933. \qquad (2)$$

Daraus ergeben sich Werte für die Löslichkeit von Helium in Wasser, die mit den oben angegebenen übereinstimmen. Diese Zahlen wurden mit zu der graphischen Darstellung verwendet, die die Abhängigkeit der Werte a_0, a_1 der Edelgase He, Ar, Kr, X vom Atomgewicht A wiedergibt, und aus der man für Neon abliest: $a_0 = -425$ und $a_1 = 5{,}7$.

Bei Benutzung der von mir beobachteten Werte am He-Ne-Gemisch bei 0, 17 und 45° und bei Benutzung des aus den obigen Daten errechneten He-Wertes ergibt sich dann weiter a_2 von Neon zu — 40,860, so daß die Löslichkeitsformel für Neon lautet:

$$\log l = \frac{1981}{T} + 13{,}11 \log T - 40{,}860 \qquad (3)$$

Damit berechnet sich die „Ostwaldsche Löslichkeit" von Neon zu

	0°	10°	20°	30°	50°
l	0,0216	0,0191	0,0175	0,0162	0,0147

Mit diesen Zahlen nehmen $\frac{a_0}{\sqrt{A}}$, $\frac{a_1}{\sqrt{A}}$, $\frac{a_2}{\sqrt{A}}$ für He und Ne die in Tabelle 1 angegebenen Werte an, die an Stelle der Tabelle 3 meiner früheren Arbeit zu setzen ist. (t_0 gibt die Temperatur an, bei der ein Minimum der Löslichkeit zu erwarten ist.)

Tabelle 1.

	a_0	a_1	a_2	$\frac{a_0}{\sqrt{A}}$	$\frac{a_1}{\sqrt{A}}$	$\frac{a_2}{\sqrt{A}}$	t_0
He . .	— 95	1,6	— 12,933	— 48	0,8	— 6,5	60°
Ne . .	— 425	5,7	— 40,860	— 95	1,28	— 8,9	75
Ar . .	— 694	8,7	— 61,230	— 110	1,38	— 9,7	80
Kr . .	— 985	12,3	— 85,782	— 108	1,35	— 9,4	80
X . .	—1180	14,8	—102,660	— 103	1,30	— 9,0	80
Em .	—1420	17,8	—123,022	— 95	1,20	— 8,25	80

Zusammenfassend kann man sagen: Als zurzeit wahrscheinlichste Werte der Edelgaslöslichkeit in Wasser von einer Temperatur zwischen 0 und 80° können die Werte gelten, die sich aus der Gleichung (1) mit den in der Tabelle 1 mitgeteilten Konstanten errechnen lassen und in Tabelle 2

eingetragen sind. Die Werte dürften bei den schwereren Edelgasen bis 50° bis auf wenige Prozent sicher sein.

Tabelle 2.

t^0	Emanation	Xenon	Krypton	Argon	Neon	Helium
0	0,515	0,242	0,1105	0,0573	0,0216	0,00955
10	347	174	0840	472	191	93
20	252	133	673	404	175	91
30	196	108	565	357	162	90
40	161	092	494	325	—	—
50	140	083	447	303	147	—
60	128	077	418	290	—	—
70	121	073	403	282	—	—
80	119	072	398	280	—	—

Clausthal, Physikalisches Institut der Bergakademie, Februar 1930.

Polarisation, Lichtzerstreuung, Photoeffekt und Comptoneffekt vom Standpunkt der „Kraftröhrentheorie" der Lichtquanten.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 27. Januar 1930.)

Nach der „elektrischen" Theorie der Materiewellen müssen letztere unpolarisierbar sein. Die Unpolarisierbarkeit der Materiewellen ist durch die Beobachtungen auch tatsächlich bestätigt worden. Es wird gezeigt, wie verschiedene Arten der Polarisation des Lichtes vom Standpunkt der „Kraftröhrentheorie" erklärt werden können. Fällt strahlende Energie von sehr großer Wellenlänge (z. B. kilometerlange Wellen der drahtlosen Telegraphie) auf ein einzelnes freies Elektron, so werden die „Lichtquanten" dieser Strahlung nur um einen kleinen Winkel von ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt. Bei mittleren Wellenlängen ist die Streuung groß. Bei sehr kleinen Wellenlängen wird die Ablenkung der Lichtquanten von ihrer ursprünglichen Bewegungsrichtung wieder kleiner. Der Photoeffekt kann nur dann zustande kommen, wenn die einfallende Wellenlänge weder zu groß noch zu klein ist. Im Falle eines Wasserstoffatoms im „Grundzustande" liegt der photoelektrisch wirksame Teil des Spektrums zwischen 915 und 0,47 Å. Es ist freilich möglich, daß durch den Stoß eines Lichtquants, dessen Wellenlänge kleiner ist als 0,47 Å, das Elektron aus dem Atomverband losgelöst wird. Dies ist aber nicht als Photoeffekt, sondern als die Wirkung eines sehr heftigen Comptoneffekts anzusehen. Ein solches Loslösen von Elektronen aus dem Atomverband kann als „Pseudophotoeffekt" bezeichnet werden.

Ich habe vor kurzem eine „elektrische" Theorie der Materiewellen vorgeschlagen. Wenn ein elektrisches Elementarteilchen sich mit einer Geschwindigkeit bewegt, die nahe an die Grenzgeschwindigkeit heranreicht, so drängen sich die Kraftlinien in einer dünnen „Äquatorschicht" zusammen. Da die Richtungen der Kraftlinien senkrecht zur Bewegungsrichtung verlaufen, so stellt die erwähnte Schicht eine transversale elektrische Welle dar, die ich mit der Materiewelle identifiziere*. Unsere elektrische Materiewelle ist zwar transversal, aber nicht polarisiert, wie leicht einzusehen

* W. Anderson, ZS. f. Phys. **58**, 847f., 1929. Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß elektrische „Materiewellen" nicht nur bei Elektronen und Protonen, sondern auch bei elektrisch neutralen Atomen denkbar sind. Alle Atome, selbst Atome der Edelgase, üben aufeinander Kräfte aus, die freilich nur auf sehr kleinen Entfernungen merkbar sind (ohne solche Kräfte wäre ja der flüssige oder gar feste Zustand bei Edelgasen undenkbar). Diese Kräfte sind offenbar elektrischer Natur. Bei schneller Bewegung der Atome werden sich die elektrischen Kraftlinien mehr oder weniger gegen die „Äquatorebene" zusammendrängen, also nach unserer Auffassung elektrische „Materiewellen" bilden.

ist. Sollte die Verteilung der Kraftlinien in der Materiewelle durch irgendeine äußere Ursache zeitweilig gestört sein, so wird nach dem Aufhören ihrer Wirkung sich offenbar die ursprüngliche Kraftlinienverteilung wieder einstellen. Daraus folgt, daß unsere elektrische Materiewelle unpolarisierbar ist. Bei einer geringeren Geschwindigkeit ist auch die Konzentration der Kraftlinien gegen die „Äquatorebene" geringer. Aber auch in diesem Falle ist unsere elektrische Materiewelle offenbar unpolarisierbar. Die Unpolarisierbarkeit der Materiewellen ist auch experimentell bewiesen worden*.

Ein Lichtquant ist nach unserer Theorie eine kurze elektrische „Kraftröhre", deren Achse bei schneller Bewegung sich senkrecht zur Bewegungsrichtung einstellen muß. Eine jede äußere Kraft, welche bestrebt ist, die Lichtquantenachse aus ihrer senkrechten Stellung herauszubringen, wird offenbar einen bestimmten Widerstand zu überwinden haben. Hört di Wirkung der äußeren Kraft auf, so stellt sich die Lichtquantenachse wiede senkrecht zur Bewegungsrichtung ein. Was nun eine Drehung der Lich quantenachse in der zur Bewegungsrichtung senkrechten Ebene anbetriff so ist dazu kein besonderer Widerstand zu überwinden nötig. In einer früheren Artikel habe ich aber gezeigt, daß die Lichtquanten keine merkliche rotatorische Energie haben können**. Wir sind daher gezwungen anzunehmen, daß die rotatorische Energie eines rotierenden Lichtquants nur einen sehr kleinen Bruchteil seiner translatorischen Energie ausmachen kann. Absolut genommen mag das Rotieren des Lichtquants ein sehr schnelles sein: nur im Vergleich mit seiner translatorischen Bewegung ist es langsam. Mit anderen Worten: während das Lichtquant sich um eine Wellenlänge verschiebt, wird sich die Achse des Lichtquants nur um einen sehr kleinen Winkel gedreht haben. Zu einer vollen Umdrehung wird also die Achse eine Zeit gebrauchen, während welcher das Lichtquant sich um viele Wellenlängen verschoben hat.

Nach unserer Auffassung verlaufen die elektrischen Kraftlinien im Lichtquant nur zwischen den beiden „Grundflächen" desselben. Der Verlauf dieser Kraftlinien wird aber wahrscheinlich etwas gestört, wenn sich das Lichtquant auf eine sehr kleine Entfernung irgendeinem anderen elektrischen Körper nähert. Man kann also erwarten, daß es bei genügend

---

* E. Rupp, ZS. f. Phys. **53**, 548, 1929; C. J. Davisson und L. H. Germer, Phys. Rev. (2) **33**, 760, 1929; Carl T. Chase, ebenda **34**, 1069, 1929.

** W. Anderson, ZS. f. Phys. **58**, 446, 1929. Inzwischen hat K. Schaposchnikow eine „Bemerkung" zu diesem Artikel veröffentlicht (ZS. f. Phys. **59**, 725, 1930). Ich behalte es mir vor, auf diese „Bemerkung" später zu erwidern.

kleinen Entfernungen zu einer (vielleicht sehr schwachen) Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Körper und den beiden mit entgegengesetzten Ladungen belegten „Grundflächen" des Lichtquants kommen kann. Aus demselben Grunde kann man annehmen, daß, wenn sich in bestimmter Richtung eine Kette von dicht hintereinander folgenden Lichtquanten bewegt, die Achsen (und also auch die Kraftlinien) der letzteren sich gegeneinander so zu stellen bestrebt sein werden, daß jede „Grundfläche" sich möglichst nahe zu den entgegengesetzt geladenen Grundflächen der beiden benachbarten Lichtquanten befinde. Dies findet statt, wenn bei je zwei benachbarten Lichtquanten die Kraftlinien immer parallel und entgegengesetzt gerichtet sind. Wenn also z. B. bei dem einen Lichtquant die Kraftlinien nach oben gerichtet sind, so sind sie beim nächsten Lichtquant nach unten gerichtet, beim dritten wieder nach oben usw. Geht eine solche Kette von Lichtquanten durch einen festen Punkt des Raumes, so wird die in diesem Punkte wirkende elektrische Kraft bald nach oben, bald nach unten gerichtet sein, also lineare Schwingungen ausführen. Unsere Kette von Lichtquanten stellt offenbar einen linear polarisierten Lichtstrahl dar.

Wir haben oben gesehen, daß Lichtquanten in einer zur Bewegungsrichtung senkrechten Ebene rotieren können; auch rotatorische (regelmäßige oder unregelmäßige) Schwingungsbewegungen in derselben Ebene sind denkbar, wobei aber alle diese rotatorischen Bewegungen im Vergleich mit der translatorischen Bewegung sehr langsam sein müssen. Infolgedessen werden die Achsen zweier benachbarter Lichtquanten nicht immer streng parallel sein, sondern gewisse, wenn auch in der Regel sehr kleine, Winkel bilden. Auf diese Weise können unter Umständen zirkular polarisierte, elliptisch polarisierte oder auch unpolarisierte („natürliche") Lichtstrahlen entstehen. Geht in einem solchen Falle die betreffende Kette von Lichtquanten durch einen festen Punkt des Raumes hindurch, so wird die „Schwingungsebene" der in diesem Punkte wirkenden elektrischen Kraft sich ununterbrochen ändern. Diese Drehungen der „Schwingungsebene" müssen aber, nach dem oben Gesagten, im Vergleich mit den translatorischen Bewegungen der Lichtquanten sehr langsam sein. Eine solche Schlußfolgerung wird durch die Beobachtungen auch tatsächlich bestätigt. So finden Lummer und Gehrcke, daß die meisten emittierenden Dampfteilchen des Hg-Lichtbogens während einer längeren Zeit interferenzfähiges Licht aussenden, als die Zeit beträgt, in welcher $2^1/_2$ Millionen Wellen entsandt werden*. Mit anderen Worten: bei einer translatorischen Ver-

* O. Lummer und E. Gehrcke, Verh. d. D. Phys. Ges. **4**, 346, 1902.

schiebung um $2^1/_2$ Millionen Wellenlängen hat sich die „Schwingungsebene" nur um einen sehr kleinen Winkel gedreht.

In meinem Artikel über die „Kraftröhrentheorie" der Lichtquanten und die Thermodynamik der Hohlraumstrahlung ist die Ansicht entwickelt worden, daß bei gegenseitiger Durchdringung zweier Lichtquanten letztere eine Art „Quasireibung" zu überwinden haben. Bei abnehmender Wellenlänge wächst diese „Quasireibung" sehr viel schneller als die Masse und die Energie des Lichtquants. Naturgemäß wird man annehmen müssen, daß ein Elektron, welches in ein Lichtquant hineindringt, ebenfalls eine „Quasireibung" zu überwinden hat*.

Bei großen Wellenlängen ist die „Quasireibung" sehr klein. Fällt z. B. auf ein einzelnes ruhendes Elektron ein kilometerlanges „Lichtquant" der drahtlosen Telegraphie, so wird durch die außerordentlich geringe „Quasireibung" die translatorische Bewegung des „Lichtquants" nur sehr wenig verzögert werden. Noch geringer wird die durch die „Quasireibung" entstandene Vorwärtsbewegung des Elektrons sein**. Außerdem wird das Elektron eine sehr kleine Beschleunigung senkrecht zur translatorischen Bewegungsrichtung des Lichtquants erfahren, verursacht durch die elektrischen Kraftlinien des Lichtquants. Letzteres wird eine relativ viel größere (aber immerhin noch sehr kleine) Beschleunigung in entgegensetzter Richtung erfahren, so daß die weitere Bahn des „Lichtquants" einen kleinen Winkel mit der ursprünglichen bilden muß. Geht durch ein einzelnes Elektron eine ganze Kette solcher „Lichtquanten" hindurch, so wird das Elektron kleine Schwingungen senkrecht zur translatorischen Bewegungsrichtung der Kette ausführen, weil die Richtung der Kraftlinien sich von „Lichtquant" zu „Lichtquant" ändert. Dabei werden die „Lichtquanten" von ihrer ursprünglichen Bahn um kleine Winkel abgelenkt. Außerdem wird das Elektron, wegen der „Quasireibung", einen ununterbrochenen kleinen Druck in der Bewegungsrichtung erfahren, welcher als Strahlungsdruck angesehen werden muß.

Im Falle von genügend kleinen Wellenlängen kann beim Eindringen des Elektrons in das einfallende Lichtquant die „Quasireibung" so groß

---

* Die „Quasireibung" senkrecht zu den Kraftlinien ist wahrscheinlich bedeutend größer als diejenige längs den Kraftlinien. Eine grobe Analogie dazu bietet gewöhnliches Holz: senkrecht zu den Holzfasern hat eine eindringende Kugel einen bedeutend größeren Widerstand zu überwinden als längs den Fasern.

** Weil die Masse unseres „Lichtquants" sehr viel kleiner ist als die Masse eines Elektrons.

sein, daß die translatorische Bewegung des Lichtquants gestoppt wird. Dabei wird das Elektron in eine Vorwärtsbewegung geraten, die jedoch klein ist, solange die Masse des Lichtquants gegenüber der Elektronenmasse ebenfalls klein ist. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß der Zusammenstoß ein zentraler ist. Wird die translatorische Bewegung eines Lichtquants gestoppt, so geht die gesamte (in der Hauptsache kinetische) Energie $h\nu$ des Lichtquants in potentielle Form über: sie verwandelt sich nämlich in elektrische Feldenergie, welche deshalb beim gebremsten Lichtquant sehr viel größer ist als bei einem sich frei bewegenden*. Das eingedrungene Elektron wird durch das starke elektrische Feld längs den Kraftlinien des gestoppten Lichtquants (also senkrecht zu dessen ursprünglicher Bahn) bewegt, das Lichtquant selbst hingegen in entgegengesetzter Richtung**. Dies bedeutet eine Rückverwandlung der potentiellen Feldenergie in kinetische. Da die Masse des Elektrons sehr viel größer ist als die Masse des Lichtquants, so wird letzteres beinahe die ganze kinetische Energie erhalten. Im Endresultat ist das Lichtquant mit wenig veränderter Energie von seiner ursprünglichen Bahn in senkrechter Richtung abgelenkt***.

Ist der Zusammenstoß des Lichtquants mit dem Elektron kein streng zentraler, so wird sich die Achse des gestoppten Lichtquants (und also auch die Richtung der Kraftlinien des letzteren) mehr oder weniger drehen. Das Resultat wird sein, daß die auf das Elektron einfallenden Lichtquanten nicht nur senkrecht zu ihrer ursprünglichen Bahn, sondern auch in verschiedenen anderen Richtungen gestreut werden.

Bei größerer Energie (und also auch bei größerer Masse) des Lichtquants wird auch das Elektron eine größere Geschwindigkeit erhalten. Es ist jedoch leicht einzusehen, daß, solange die Ruhemasse des Lichtquants kleiner ist als die Ruhemasse des Elektrons, letzteres den kleineren Teil der Energie $h\nu$ erhalten muß; der größere Teil wird von dem abgelenkten Lichtquant wieder fortgeführt. Sollte aber die Ruhemasse des Lichtquants gleich derjenigen des Elektrons sein, so wird letzteres wahrscheinlich überhaupt nicht in das Lichtquant eindringen können, weil bei

---

* Vgl. W. Anderson, ZS. f. Phys. **58**, 855f., 1929.

** Wir haben oben angenommen, daß bei dieser Bewegung eine sehr viel kleinere Quasireibung zu überwinden ist als bei einer Bewegung senkrecht zu den Kraftlinien. Vielleicht verläuft die Bewegung längs den Kraftlinien überhaupt reibungslos.

*** Nach dem Verlassen des Elektrons wird sich die Achse des abgelenkten Lichtquants natürlich senkrecht zur neuen Bewegungsrichtung einstellen.

gleichen Ruhemassen auch die Eigenvolumina des Lichtquants und des Elektrons nicht sehr verschieden sind. Außerdem müßte dabei eine außerordentlich große „Quasireibung" überwunden werden.

Je größer die Masse des Lichtquants ist, desto größer wird die durch den Stoß entstandene Vorwärtsbewegung des Elektrons sein (Comptoneffekt). Die translatorische Bewegung des Lichtquants wird also beim Zusammenstoß nicht vollständig gestoppt werden, weshalb auch nicht die ganze Energie $h\nu$ sich in potentielle Feldenergie verwandeln kann, sondern ein Teil als kinetische Energie fortbestehen muß. Je größer die Masse des Lichtquants ist, desto größer ist auch dieser Teil. Die gestreuten Lichtquanten werden also bei abnehmender Wellenlänge eine immer größere Geschwindigkeitskomponente in ihrer ursprünglichen Bewegungsrichtung beibehalten.

Zusammenfassend kann man folgendes sagen: Bei sehr großen Wellenlängen (wie dies bei der drahtlosen Telegraphie der Fall ist) werden die entsprechenden „Lichtquanten" durch ein einzelnes freies Elektron nur wenig von ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt. Bei mittleren Wellenlängen ist die Streuung eine große. Bei sehr kleinen Wellenlängen wird die Ablenkung der Lichtquanten von ihrer ursprünglichen Bewegungsrichtung wieder kleiner.

Nehmen wir jetzt an, daß in das einfallende Lichtquant gleichzeitig mit dem Elektron auch ein einwertiges positives Atomion (z. B. ein Proton) eingedrungen ist*. Das Elektron und das Atomion werden durch das starke elektrische Feld des gestoppten Lichtquants in entgegengesetzten Richtungen bewegt werden, wobei das Elektron infolge seiner geringen Masse beinahe die ganze kinetische Energie übernehmen wird. Das Lichtquant selbst wird sich längs den Kraftlinien nicht bewegen, weil das Elektron und das Atomion bestrebt sind, das Lichtquant mit gleichen Kräften in entgegengesetzten Richtungen zu bewegen. Somit muß beinahe die ganze elektrische Feldenergie des gestoppten Lichtquants (welche gleich $h\nu$ ist) sich in kinetische Energie des Elektrons verwandeln. Diese Erscheinung ist offenbar nichts anderes als der bekannte photoelektrische Effekt. Während bei gewöhnlicher Lichtzerstreuung nur immer der kleinere Teil von $h\nu$ sich in kinetische Energie des Elektrons verwandeln kann, ist beim Photoeffekt die Verwandlung beinahe eine vollständige.

---

* Der Fall eines mehrwertigen Atomions soll in diesem Artikel nicht berührt werden.

Der Photoeffekt kann also nur dann zustande kommen, wenn in das gestoppte Lichtquant außer einem Elektron auch noch ein positives Atomion eindringt. Damit ein solches gleichzeitiges Eindringen möglich sei, darf die Entfernung des Elektrons vom Atomion natürlich nicht zu groß sein. Nach unserer Auffassung stellt das bewegte Lichtquant einen Kreiszylinder dar mit einer zur Bewegungsrichtung senkrechten Achse von der Länge $\lambda/2$. Der Durchmesser einer jeden „Grundfläche" ist λ. Beim gestoppten Lichtquant bleibt die Achse unverändert, und nur die beiden „Grundflächen" verwandeln sich in Ellipsen, deren kleine Achsen in der ursprünglichen Bewegungsrichtung des Lichtquants liegen. Es ist nicht schwer einzusehen, daß die gegenseitige Entfernung zweier Punkte eines (gestoppten oder ungestoppten) Lichtquants nicht größer als $\sqrt{\lambda^2 + \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2}$ sein kann. Daraus folgt, daß die für das Zustandekommen des Photoeffekts notwendige minimale Wellenlänge λ der Gleichung

$$\sqrt{\lambda^2 + \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2} = r$$

genügen muß, wo r die Entfernung des Elektrons vom Atomion bedeutet. Diese Gleichung ergibt

$$\lambda = \frac{2r}{\sqrt{5}}. \tag{1}$$

Bei kürzeren Wellen ist der Photoeffekt unmöglich, weil dann das Elektron und das Atomion nicht gleichzeitig in dem Lichtquant Platz finden können.

Wir wollen jetzt sehen, unter welchen Bedingungen der Photoeffekt beim atomaren Wasserstoff auftreten kann. Der Einfachheit halber sollen nur kreisförmige Bohrsche Quantenbahnen in Betracht gezogen werden (und nicht elliptische). Der Radius der n-ten Quantenbahn ist bekanntlich

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}, \tag{2}$$

wo m die Masse des Elektrons bedeutet und e seine Ladung. Die für das Zustandekommen des Photoeffekts notwendige minimale Wellenlänge wollen wir durch $\lambda_{\min}$ bezeichnen. Aus (1) und (2) erhalten wir dann

$$\lambda_{\min} = \frac{2r}{\sqrt{5}} = \frac{n^2 h^2}{2\sqrt{5}\pi^2 m e^2}. \tag{3}$$

Andererseits darf die Wellenlänge auch nicht zu groß sein, weil sonst das entsprechende Energieelement $h\nu$ für die Ionisationsarbeit nicht aus-

reichen würde. Das minimale Energiequantum $h\nu_{\min}$, welches für den Photoeffekt gerade noch ausreicht, ist bekanntlich

$$h\nu_{\min} = \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}. \tag{4}$$

Nun ist aber

$$\lambda_{\max} = \frac{c}{\nu_{\min}}. \tag{5}$$

Eliminiert man $\nu_{\min}$ aus (4) und (5), so erhält man

$$\lambda_{\max} = \frac{n^2 h^3 c}{2\pi^2 m e^4}. \tag{6}$$

Aus (3) und (6) ersehen wir, daß die photoelektrisch wirksame Wellenlänge λ der Bedingung

$$\frac{n^2 h^2}{2\sqrt{5}\,\pi^2 m e^2} < \lambda < \frac{n^2 h^3 c}{2\pi^2 m e^4} \tag{7}$$

genügen muß.

Dividieren wir (6) durch (3), so erhalten wir

$$\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} = \frac{hc\sqrt{5}}{e^2} = \frac{hc}{2\pi e^2} \cdot 2\pi\sqrt{5}. \tag{8}$$

Nach der neuesten Theorie von Eddington ist $\frac{hc}{2\pi e^2} = 137$ zu setzen*. Dieser Wert, in (8) eingeführt, ergibt

$$\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} = 274\pi\sqrt{5} = 1924{,}8 = 2^{10{,}9}. \tag{9}$$

Wir sehen also, daß im Falle von atomarem Wasserstoff der photoelektrisch wirksame Teil des Spektrums sich annähernd über 10,9 Oktaven erstreckt (und zwar bei allen Bohrschen Kreisen).

Bezeichnen wir die elektrostatische Anziehungskraft zwischen dem Elektron und dem Proton durch F, so haben wir im Hinblick auf (2):

$$F = \frac{e^2}{r^2} = \frac{16\pi^4 m^2 e^6}{n^4 h^4},$$

und weiter:

$$\frac{1}{\sqrt{F}} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^3}. \tag{10}$$

Aus (3) und (10) ergibt sich

$$\lambda_{\min} = \frac{2e}{\sqrt{5F}}. \tag{11}$$

* A. S. Eddington, Nature **124**, 840, 1929.

Die Gleichung (11) zeigt: je schwächer die Bindung zwischen dem Elektron und dem Proton ist, desto größer ist die für das Zustandekommen des Photoeffekts minimale Wellenlänge. Ist $F = 0$, so erhalten wir $\lambda_{min} = \infty$, also ist erst recht $\lambda_{max} = \infty$; somit ist in diesem Falle der Photoeffekt unmöglich. Man könnte daher meinen, daß die zwischen dem Elektron und dem Proton bestehende Anziehungskraft für das Zustandekommen des Photoeffekts notwendig sei. Eine solche Ansicht ist aber nach unserer Auffassung nicht ganz richtig. Für das Zustandekommen des Photoeffekts ist notwendig, daß das Lichtquant gleichzeitig auf das Elektron und auf das positive Atomion falle, weshalb die Entfernung zwischen den beiden letzteren keine zu große sein darf. Die Anziehungskraft ist bloß eine Nebenerscheinung, bedingt durch die kleine Entfernung des Elektrons von dem Atomion. Somit spielt die Bindungskraft zwischen dem Elektron und dem Atomion beim Zustandekommen des Photoeffekts keine direkte, sondern nur eine indirekte Rolle.

Befindet sich das Wasserstoffatom in dem „Grundzustand", so ist $n = 1$ zu setzen. Außerdem ist $m = 9 \cdot 10^{-28}$, $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ und $h = 6{,}547 \cdot 10^{-27}$. Aus (7) erhalten wir dann

$$4{,}7 \cdot 10^{-9} < \lambda < 9{,}15 \cdot 10^{-6}.$$

Der photoelektrisch wirksame Teil des Spektrums liegt also zwischen 0,47 Å und 915 Å. Es ist zwar möglich, daß durch den Stoß eines Lichtquants, dessen Wellenlänge kleiner ist als 0,47 Å, das Elektron aus dem Atomverband losgelöst wird. Dies ist aber nicht als Photoeffekt, sondern als die Wirkung eines sehr heftigen Comptoneffekts anzusehen. Das Elektron wird dabei nur den kleineren Teil der Energie $h\nu$ erhalten. Ein solches Loslösen von Elektronen aus dem Atomverband kann als „Pseudophotoeffekt" bezeichnet werden*.

Es ist durchaus nicht nötig, anzunehmen, daß der „Pseudophotoeffekt" erst bei solchen Wellenlängen möglich sei, welche für den wahren Photoeffekt bereits zu kurz sind. Die Spektralgebiete des Photoeffekts und des

* Alles hier Gesagte bezieht sich auf den „normalen" Fall von Lichtquanten, wo das Verhältnis der Gesamtenergie zur Ruheenergie gleich $68{,}5\,\pi$ ist. Ich habe bereits früher darauf hingewiesen, daß im allgemeinen das erwähnte Verhältnis mehr oder weniger von $68{,}5\,\pi$ abweichen kann (ZS. f. Phys. **58**, 853, 1929; **59**, 702, 1930). Dann wird aber im Falle von Wasserstoff im Grundzustande auch die für den wahren Photoeffekt notwendige minimale Wellenlänge mehr oder weniger von 0,47 Å abweichen.

Pseudophotoeffekts werden sich wohl in manchen Fällen teilweise überlagern. Die Lichtquanten des gemeinsamen Spektralteils können photoelektrisch oder pseudophotoelektrisch wirken, in Abhängigkeit davon, ob von ihnen gleichzeitig mit dem Elektron auch das positive Atomion getroffen wird oder nur das Elektron allein.

Es ist andererseits auch denkbar, daß in manchen Fällen zwischen dem photoelektrischen und dem pseudophotoelektrischen Spektralgebiet noch ein „freies" Spektralgebiet vorhanden ist. Die Lichtquanten des letzteren werden weder photoelektrisch noch pseudophotoelektrisch wirken können.

Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit des geschmolzenen Siliciums.

(Bemerkung zur gleichlautenden Abhandlung von F. Lauster.)

Von **H. J. Seemann** in Greifswald.

(Eingegangen am 20. Januar 1930.)

Vor etwa zwei Jahren habe ich nachgewiesen, daß Einkristalle von Silicium zwischen 0° und — 80° bzw. — 180° einen positiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes besitzen, dessen Betrag in einzelnen Fällen dem der eigentlichen Metalle bis auf einige Prozente nahe kommt. Das gleiche fanden E. Ryschkewitsch an Einkristallen von Graphit, P. Clausing und G. Moubis an Einkristallen von Titan, Zirkon, Thorium und Hafnium. Aus diesen Beobachtungen zog ich den Schluß, daß diese Elemente in Einkristallform sich elektrisch wie die eigentlichen Metalle verhalten. Der abweichende, von Koenigsberger gefundene Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes von polykristallinem Silicium wurde nach der Auffassung von B. Gudden isolierenden Oxydhäuten der genannten Metalle zugeschrieben; es wurde dabei erwähnt, daß Gudden an einer vakuumgeschmolzenen Siliciumprobe bereits das Fehlen eines negativen Temperaturkoeffizienten festgestellt hatte*.

Bei dieser Sachlage können die vor kurzem in dieser Zeitschrift veröffentlichten Messungen von F. Lauster**, dem die vorstehend angegebenen Arbeiten unbekannt waren, nur als Bestätigung meiner Ergebnisse aufgefaßt werden. Lauster hat den Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes von drei (polykristallinen) Siliciumproben verschiedener Herkunft untersucht. Er hat dabei lediglich festgestellt, daß 1. eine vakuumgeschmolzene Probe eine verschwindend geringe Änderung des spezifischen Widerstandes mit der Temperatur zeigt, was als Bestätigung des erwähnten Versuchs von Gudden zu deuten ist, 2. zwei normalgeschmolzene Proben (die eine von Biermanns, die andere von Kahlbaum) einen Temperaturverlauf ähnlich dem von Koenigsberger gefundenen ergeben, im Gegensatz zu letzterem

---

* Vgl. H. J. Seemann, Phys. ZS. **28**, 765, 1927 und **29**, 94, 1928.

** ZS. f. Phys. **59**, 83, 1929. Lauster bemerkt nämlich S. 87: Es ist zu erwarten, daß bei Siliciumeinkristallen der Charakter reinmetallischer Leitfähigkeit noch mehr zum Ausdruck kommen wird.

mit starken Abweichungen in den Widerstandswerten und den für die Koenigsbergersche Theorie grundlegenden Widerstandsänderungen, ein Ergebnis, das jedoch bei dem schwankenden Gehalt der den eigentlichen Leitungsmechanismus verdeckenden oxydischen Beimengungen nach der Auffassung von Gudden selbstverständlich ist.

Die Mitteilungen, die Lauster am Schluß seiner Arbeit über die technische Verwendung von geschmolzenem Silicium zum Schutze elektrischer Stromverbraucher bringt, werden durch meine vorstehende Bemerkung nicht berührt.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit des geschmolzenen Siliciums.

(Entgegnung zur gleichlautenden Bemerkung von H. J. Seemann.)

Von **F. Lauster** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1930.)

Die in vorstehender Bemerkung des Herrn Seemann gestreiften Untersuchungen an Silicium-Einkristallen waren mir entgangen und blieben

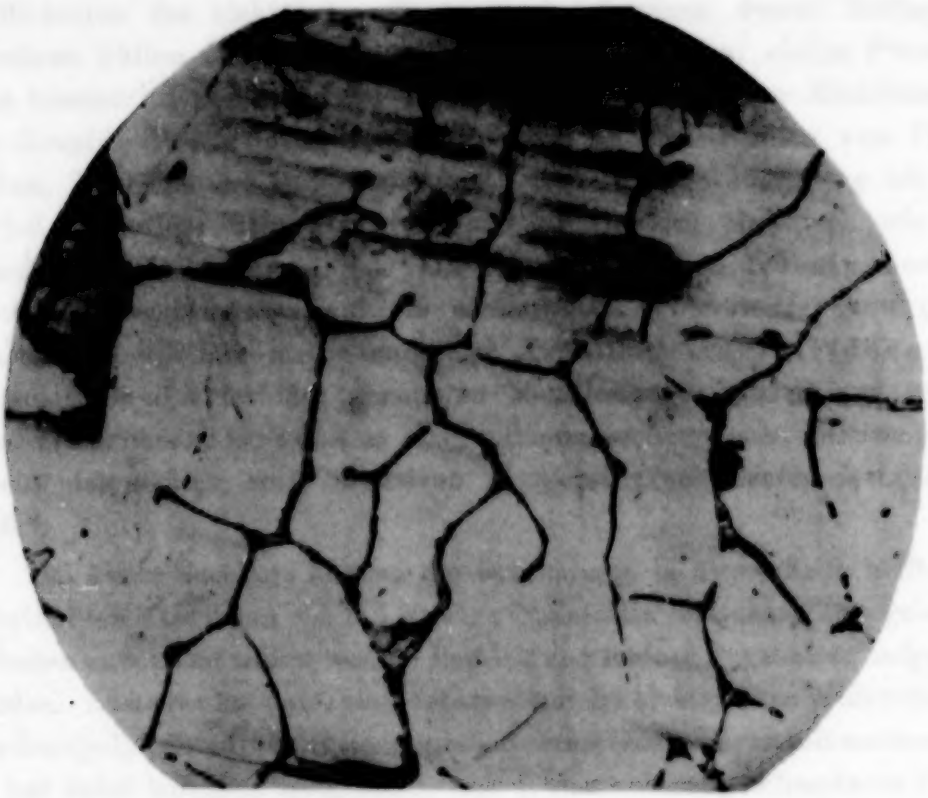


Fig. 1. Siliciumprobe Kahlbaum (normalgeschmolzen).

infolgedessen leider unberücksichtigt. Sie haben bereits die Auffassung bestätigt, daß das Silicium in reinster Form metallischen Charakter aufweist. Wenn auch die erfreuliche Übereinstimmung der beiderseitigen Schlußfolgerungen zunächst naheliegend erscheinen mag, so ist trotzdem ein näheres Eingehen auf das elektrische Verhalten der Siliciumproben von veränderlichem Reinheitsgrad aus den beiden folgenden Gründen notwendig:

1. Die Guddensche Auffassung des im wesentlichen durch Verunreinigungen bestimmten Leitungsmechanismus des geschmolzenen Siliciums kann erst dann als vollständig bestätigt gelten, wenn sich das experimentelle Studium einerseits auf einen möglichst großen Temperaturbereich und andererseits auch auf Proben von verschiedenem Reinheitsgrad erstreckt. Im Gegensatz zu den Versuchen des Herrn Seemann, die sich wegen experimenteller Schwierigkeiten nur auf den Temperaturbereich zwischen

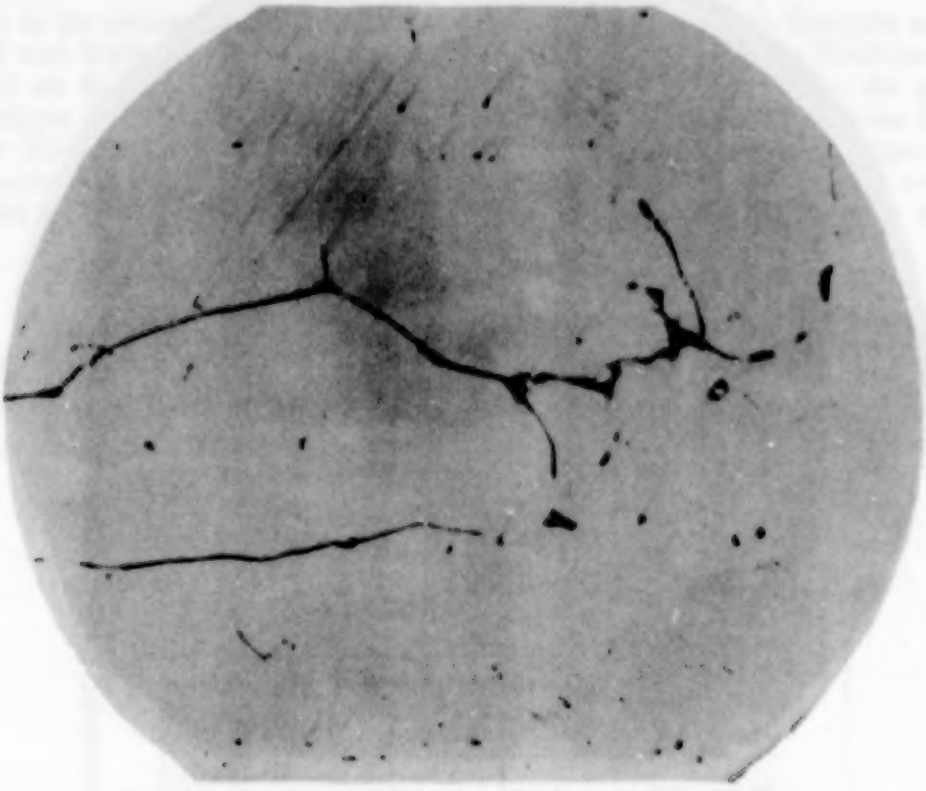


Fig. 2. Siliciumprobe Biermanns (normalgeschmolzen).

0 und — 180° C beschränken, erstrecken sich meine Messungen an polykristallinen Siliciumproben von definiertem Querschnitt auf den Temperaturbereich von 20 bis max. 780° C. Andererseits sind die Proben in verschieden hohem Maße von Beimengungen durchsetzt. Dem von Herrn Seemann selbst geäußerten Wunsche*, „systematische Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit der Gemische von Metallen mit deren Oxyden anzustellen", mag es wohl am meisten entsprechen, wenn ich die Gelegenheit benutze, um nachstehend noch Schliffaufnahmen** der auf ihre

* Phys. ZS. **29**, 94, 1928.

** Bei der Herstellung der Schliffe wurde ich durch die Herren Dahl und Sprung vom Forschungsinstitut der AEG unterstützt, denen ich an dieser Stelle bestens danke.

elektrische Leitfähigkeit untersuchten Siliciumproben zu veröffentlichen. Die Mikroaufnahmen, die bei derselben Vergrößerung ($V = 50$) aufgenommen sind, lassen deutlich erkennen, daß das normalgeschmolzene Kahlbaum-Material in überwiegendem Maße Einschlüsse enthält, die oft die Siliciumkristallite völlig einhüllen und somit als serien-parallelgeschaltete Widerstände zum eigentlichen Silicium aufzufassen sind.

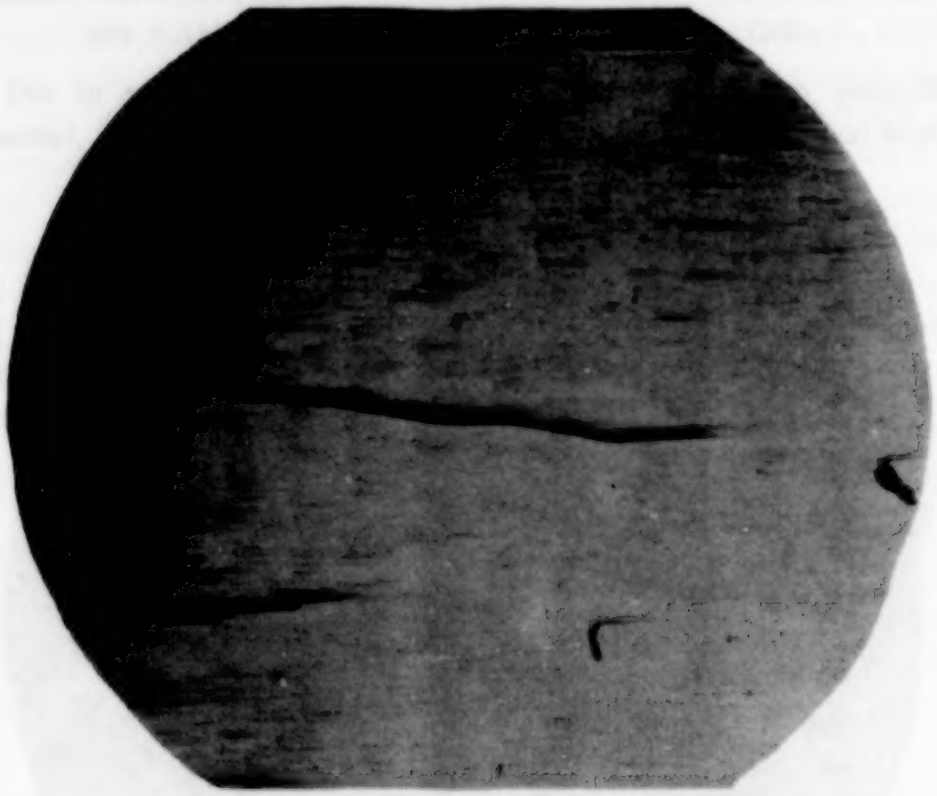


Fig. 3. Siliciumprobe Heraeus (vakuumgeschmolzen).

Demgegenüber ist das vakuumgeschmolzene Heraeus-Material nahezu frei von derartigen Beimengungen und weist infolgedessen ein völlig abweichendes elektrisches Verhalten auf.

2. Die technische Verwendung von geschmolzenem Silicium als elektrischem Leiter erstreckt sich bisher nur auf Material von beschränktem Reinheitsgrad. Einkristalle können dagegen zu technischen Zwecken bis jetzt nicht hergestellt werden. Das im zweiten Teil meiner Veröffentlichung beschriebene Verfahren, technisch geschmolzenes Silicium in geeigneter Form zum Schutze elektrischer Stromverbraucher oder -erzeuger gegen zu hohe Erwärmung zu verwenden, führte zwangläufig ebenfalls zu der Aufgabe, Siliciumproben von veränderlichem Reinheitsgrad zu studieren.

(Mitteilung aus dem Röhren-Laboratorium der Osram-Gesellschaft.)

Die behinderte Glimmentladung. II.

Von **A. Güntherschulze** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1930.)

Die in der ersten Veröffentlichung gleichen Titels mitgeteilten Versuche werden auf eine Kathode aus Elektronmetall (Mg-Al) ausgedehnt. Die Erscheinungen sind an ihr noch schärfer ausgeprägt als an einer Eisenkathode, die gesetzmäßigen Zusammenhänge die gleichen. Dagegen ist es schwieriger, in das Gebiet der Entladung ohne negatives Glimmlicht vorzudringen. Bei geringen Gasdrucken erfüllt die Entladung nicht mehr die ganze Kathodenfläche, sondern zieht sich um so mehr nach der Mitte der Kathode hin zusammen, je kleiner der Gasdruck wird.

Um festzustellen, wie die in der ersten Mitteilung* angegebenen eigentümlichen Gesetzmäßigkeiten der behinderten Glimmentladung vom Kathodenmaterial und damit von dem Verhältnis des Elektronenstromes zum Ionenstrom an der Kathode abhängen, wurde die Untersuchung auf

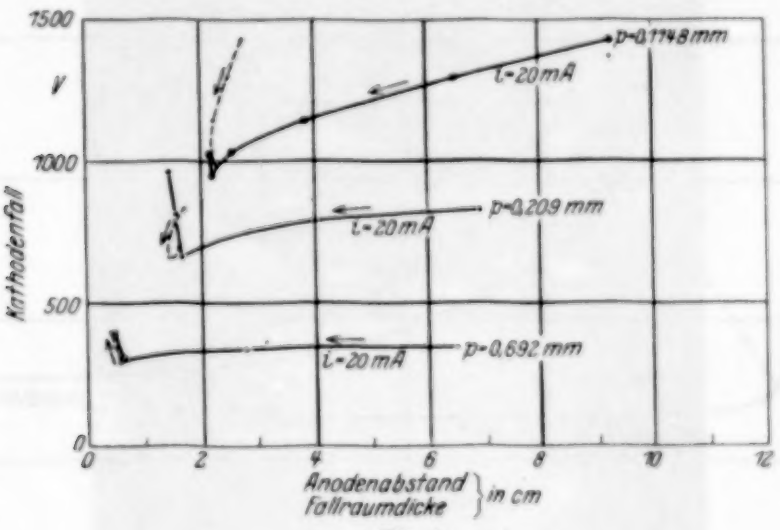


Fig. 1.

eine Kathode aus Elektronmetall, einer Legierung aus Magnesium und Aluminium, die bei der Glimmentladung wie eine Magnesiumkathode wirkt, ausgedehnt, indem der Kathodenklotz K der Fig. 1 der ersten Mitteilung durch einen gleich großen Klotz aus Elektronmetall ersetzt wurde. An einer Magnesiumkathode bildet der Elektronenstrom einen viel größeren

* ZS. f. Phys. **61**, 1, 1930.

Bruchteil des Gesamtstromes als an einer Eisenkathode, der Kathodenfall ist bei gleichem Gasdruck und Strom viel niedriger oder der zu gleichem Kathodenfall und Strom gehörende Gasdruck viel kleiner. Die Ergebnisse finden sich in den Fig. 1 bis 4. Sie zeigen, daß die Erscheinungen hier noch ausgeprägter sind als an einer Eisenkathode. In Wasserstoff (Fig. 1)

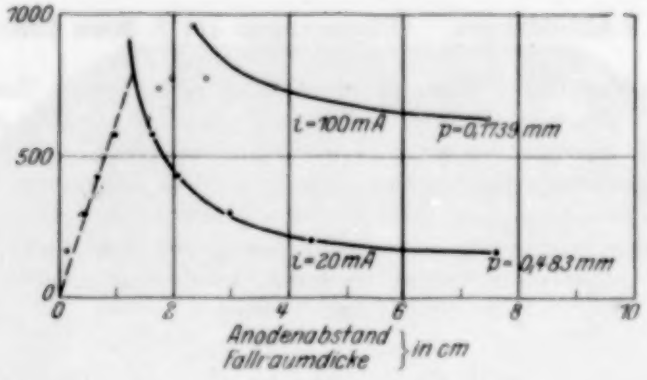


Fig. 2.

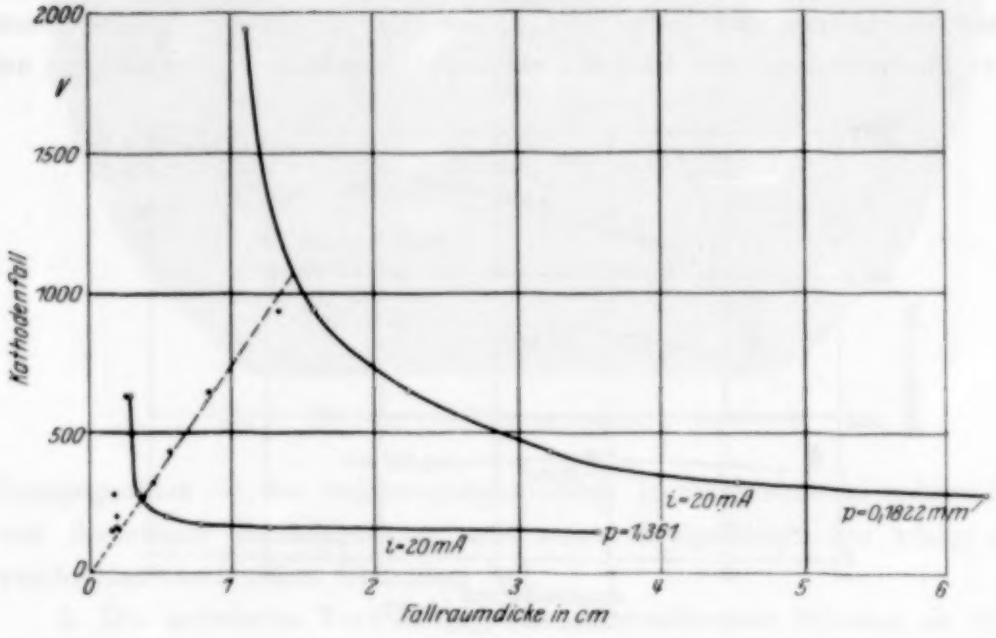


Fig. 3.

fällt der Kathodenfall beim Nähern der Anode noch stärker ab als am Eisen. In Helium (Fig. 2) steigt der Kathodenfall beim Nähern der Anode von vornherein, und die Fallraumdicke ist dem Kathodenfall proportional. In Neon (Fig. 3 und 4) steigt der Kathodenfall beim Nähern der Anode sehr stark an und die Fallraumdicke ist auch hier dem Kathodenfall proportional.

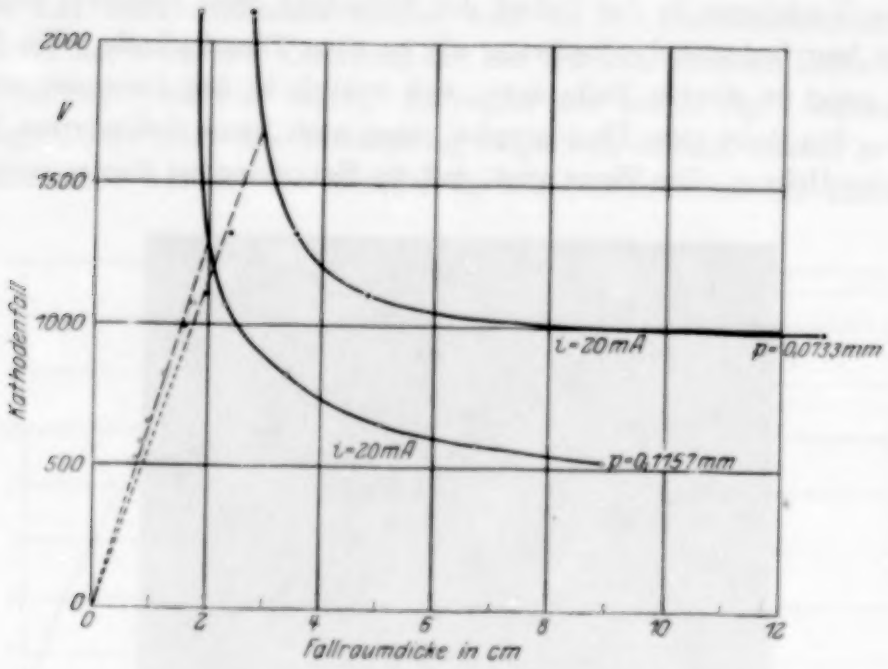

2000
V
1500
1000
500
0
Kathodenfall
i=20mA
p=0,0733mm
i=20mA
p=0,1157mm
0
2
4
6
8
10
12
Fallraumdicke in cm

Fig. 4.

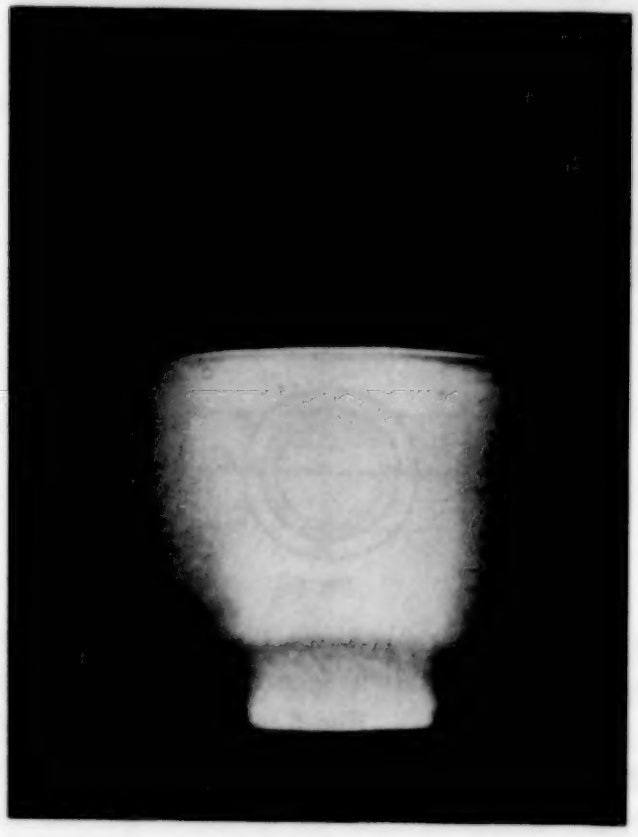


Fig. 5.

Das Vordringen in das Gebiet der Entladung ohne negatives Glimmlicht ist hier bedeutend schwieriger als an einer Eisenkathode. Die Entladung neigt in diesem Falle dazu, sich seitlich in den Gasraum auszubreiten. Fig. 5 ist eine Photographie einer noch kaum behinderten Entladung im Helium. Die Figur zeigt, daß die Entladung bei diesem geringen

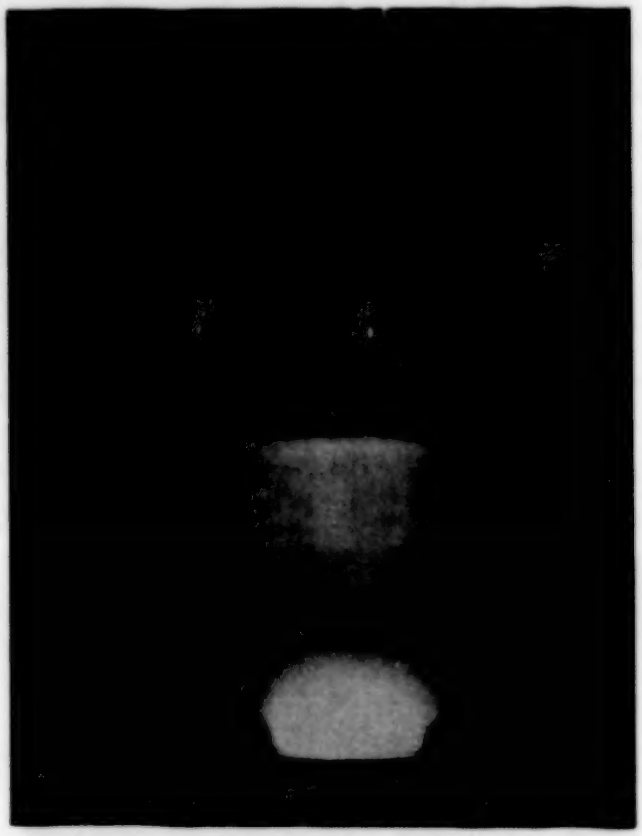


Fig. 6.

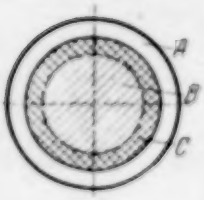


Fig. 7.

Gasdruck bereits kathodenstrahlartigen Charakter hat. Die Glimmkante ist gut ausgeprägt und erstaunlich scharf. (Im Original noch wesentlich schärfer als in der Abbildung.) Fig. 6 zeigt den Beginn einer eigentümlichen Erscheinung, die sich auch nur an einer Elektronkathode bei den hier möglichen sehr geringen Gasdrucken zeigt: Die Entladung erfüllt nicht den ganzen Querschnitt der Kathode, sondern rückt vom Rande

ab, so daß ihr Durchmesser kleiner wird als der Kathodendurchmesser. Dabei ist der Rand der Entladung auf der Kathode deutlich heller als die Mitte (in Fig. 6 nicht zu sehen). Es ergibt sich das in Fig. 7 schematisch wiedergegebene Bild. Die Erscheinung zeigte sich in allen Gasen, in denen sie untersucht wurde. Die Ermittlung des Durchmessers der Entladung

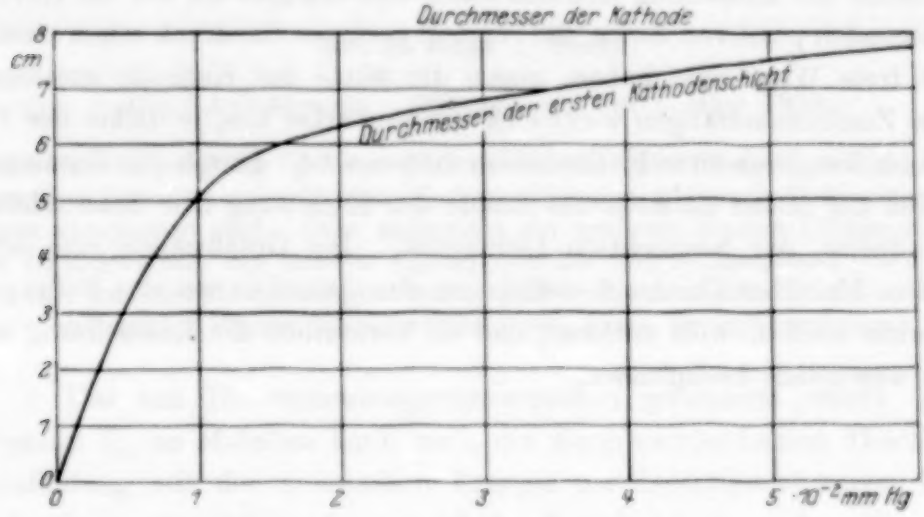


Fig. 8.

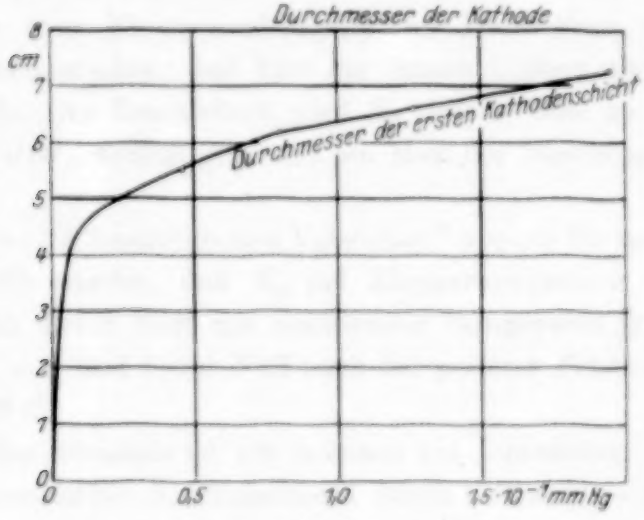


Fig. 9.

in Abhängigkeit von Gasdruck, Stromstärke und Kathodenfall ergab, daß er nur vom Gasdruck, nicht vom Kathodenfall und der Stromdichte abhängig war. Fig. 8 und 9 zeigen den Zusammenhang zwischen Entladungsdurchmesser und Gasdruck für Stickstoff und Helium. Sie zeigen, daß in beiden Gasen der Durchmesser bei dem kleinsten Gasdruck, bei dem beobachtet wurde, auf 63% des Kathodendurchmessers, die Entladungs-

fläche also auf rund 40% der Kathodenoberfläche gesunken war. Die erste Kathodenschicht leuchtete in dem hellgrünen Licht der Magnesiumlinie 5184 Å.

Die Erklärung dieses Verhaltens scheint mir durch die Fig. 6 geboten zu werden. Die elektrischen Feldlinien vor der Kathode konvergieren am Rande der Entladung ziemlich stark und drängen die auf die Kathode zu fliegenden positiven Ionen, die bei dem geringen Gasdruck schon ziemlich große freie Weglängen haben, gegen die Mitte der Kathode zusammen. Dieses Zusammendrängen wirkt sich um so stärker aus, je dicker der Fallraum im Vergleich zum Kathodendurchmesser ist. Durch das Zusammendrängen der Ionen entsteht am Rande der Entladung eine Zone erhöhter Stromdichte, der beobachtete Lichtwulst. Die Gefäßwände sind selbst bei dem kleinsten Gasdruck relativ zu den Dimensionen des Fallraumes immerhin noch so weit entfernt, daß sie vermutlich die Erscheinung noch nicht wesentlich beeinflussen.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Über das innere Gitterpotential von natürlichem und gelbem Natriumchlorid.

Von **E. Rupp** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1930.)

Elektronenbeugung an gelbem Natriumchlorid gibt Beugungsmaxima, die gegenüber denen an unverfärbtem Natriumchlorid zu kleineren Voltgeschwindigkeiten verschoben sind. Dem entspricht ein größeres inneres Gitterpotential. Das Größerwerden des inneren Gitterpotentials mit zunehmender Verfärbung wird mit der Elektronenbeweglichkeit in gelbem Natriumchlorid in Verbindung gebracht. Blaues Natriumchlorid gab keine Beugungsmaxima.

1. Das aus Elektronenbeugungsversuchen gefundene innere Gitterpotential E_0 an Metallen kann nach der Sommerfeldschen Theorie der Metalleitung mit der kinetischen Energie der Leitungselektronen W_i in Verbindung gebracht werden gemäß der Beziehung $E_0 - A = W_i$, worin A die glühelektrisch gemessene Austrittsarbeit der Elektronen.

Versuche über Elektronenbeugung an Halbleitern wie Pyrit und Bleiglanz haben ergeben, daß hier das innere Gitterpotential kleiner ist als für Metalle. An Ionenleitern wird E_0 negativ oder zu Null gefunden. Das innere Gitterpotential gibt also ein Maß der Elektronenbeweglichkeit im Kristall.

In anderweitig beschriebenen Versuchen* konnte für natürliches Steinsalz festgestellt werden, daß E_0 bei Zimmertemperatur $-3{,}2$ Volt beträgt, und daß dieser Wert mit wachsender Temperatur größer wird. Bei 270° C ist $E_0 = 0$ und bleibt Null auch bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis 370° C.

Natürliches Steinsalz ist wie bekannt ein Ionenleiter. Demgegenüber wird das gelbverfärbte Natriumchlorid durch lichtelektrischen Effekt zum Elektronenleiter, wie die Versuche von Gudden und Pohl** bewiesen haben. Während man an Metallen eine von vornherein gegebene Konzentration an freien Elektronen hat, kann man an NaCl durch die Stärke der Verfärbung die Anzahl der beweglichen Elektronen weitgehend ändern.

---

* M. v. Laue und E. Rupp, Ann. d. Phys. (im Druck).

** B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys., zusammengefaßt bei B. Gudden, Die lichtelektrischen Erscheinungen. Berlin 1929.

Es entsteht die Frage, ob diese Änderung der Elektronenbeweglichkeit das innere Gitterpotential E_0 beeinflußt.

Dazu wurden Beugungsversuche an unverfärbtem und verfärbtem NaCl durchgeführt mit dem Ergebnis, daß dem gelbverfärbten NaCl ein größeres inneres Gitterpotential zukommt als dem unverfärbten. Es ist also ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen E_0 und der Elektronenbeweglichkeit nachweisbar. In dem Maße, wie die Verfärbung zurückgeht, verschiebt sich ein bestimmtes herausgegriffenes Beugungsmaximum. Im Gegensatz zu dem atomar verfärbten gelben NaCl wurden an dem kolloidal verfärbten blauen NaCl keine Beugungen erhalten.

2. Messungen an unverfärbtem Steinsalz. Es werden die Elektronenbeugungsmaxima gemessen bei konstantem Auftreffwinkel (Winkel zwischen Strahl und Kristallfläche) des Elektronenstrahls auf die

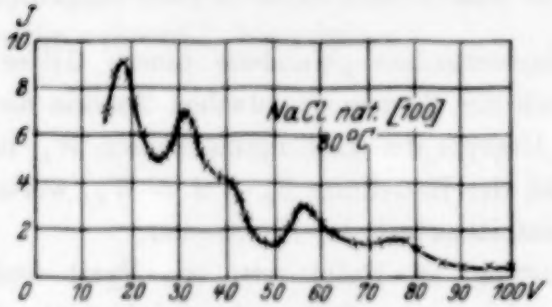


Fig. 1a. Steinsalz.
$\varphi = 30^0$. $Vg = 0{,}25$ Volt.

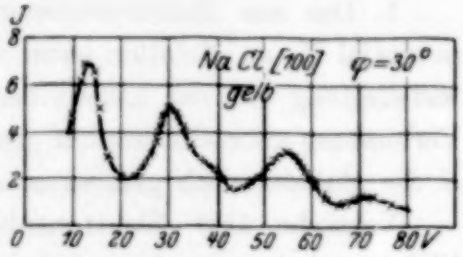


Fig. 1b. Steinsalz gelb verfärbt.
$\varphi = 30^0$. $Vg = 0{,}25$ Volt.

Würfelfläche eines Steinsalzkristalls unter Variation der Strahlgeschwindigkeit der Elektronen. Die Versuchsanordnung ist die früher beschriebene*. Die erhaltenen Beugungsmaxima sind in Fig. 1a wiedergegeben für einen Auftreffwinkel $\varphi = 30^0$. Die Versuche wurden bei einer Kristalltemperatur von 80^0 C ausgeführt. Das Gegenfeld war stets ein Viertel der Spannung V. Die erhaltenen Beugungsmaxima sind in der Tabelle 1a zusammengestellt. Die Berechnung des inneren Gitterpotentials erfolgt mit Hilfe der Gleichung $E_0 = \frac{150}{4\,d^2}\,n^2 - V \cdot \sin^2\varphi$. n = Ordnungszahl der Interferenzen, d = Netzebenenabstand der spiegelnden Fläche = 5,63 Å, V = Voltgeschwindigkeit des Strahls.

Die Lage der Maxima und die Größe des inneren Gitterpotentials fallen innerhalb der Meßfehler zusammen mit den früheren Messungen. Der Mittelwert von E_0 ist $-3{,}5$ Volt.

* E. Rupp, Ann. d. Phys. **3**, 497, 1929.

Tabelle 1a. NaCl nat. 80° C.

V	n	E_0
19	1	— 3,6
33	2	— 3,5
42	2,5	— 3,0
57	3	— 3,7
76	3,5	— 4,2

Tabelle 1b. NaCl nat. gelb 80° C.

V	n	E_0
14	1	— 2,3
30	2	— 2,8
40	2,5	— 2,6
54	3	— 2,9
72	3,5	— 3,6

3. Messungen an gelbverfärbtem Steinsalz. Derselbe natürliche Kristall wurde nach den in § 2 beschriebenen Messungen mit Elektronen von 150000 Volt 5 Minuten lang an der Luft bestrahlt vor dem Fenster einer Lenard-Coolidge-Röhre (Röhrenstrom 1 mA). Er war dann intensiv gelb verfärbt. Mit derselben Versuchsanordnung wie vorher wurden jetzt Beugungsmaxima gefunden, die in Fig. 1b wiedergegeben sind. Versuchstemperatur 80° C. Das Gegenfeld war wieder ein Viertel der Spannung V. Die Maxima sind nach kleineren Voltgeschwindigkeiten verschoben, etwa nicht nur im Mittel, sondern jedes einzelne Maximum für sich. Die Auswertung der Fig. 1b gibt Tabelle 1b. Der Mittelwert von $E_0 = -2{,}8$ Volt, also um 0,7 Volt größer als für unverfärbtes Steinsalz.

4. Messungen während der Entfärbung des gelben NaCl. Hängt die Zunahme des inneren Gitterpotentials ursächlich mit der Verfärbung des Kristalls zusammen, so müssen die Beugungsmaxima sich verschieben, wenn der Kristall entfärbt wird. Der wieder farblos gewordene Kristall muß die alte Lage der Maxima für unverfärbtes Steinsalz erreichen. Diese Verschiebung mit der Entfärbung wurde für das erste Maximum bei 14 Volt genauer untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 2 zu verfolgen. Die Reihenfolgen der Messungen sind durch Pfeile angegeben. Meßpunkte sind nicht eingezeichnet worden, um die Figur nicht unübersichtlich werden zu lassen. Das Gegenfeld beträgt — 7,5 Volt, die Kristalltemperatur 80° C. Der stark verfärbte Kristall wird untersucht, während gleichzeitig das Licht eines aus Weißglut erhitzten Wolframbandes, das sich in der Röhre befindet und in der üblichen Ausführungsform der Röhre als Elektronenquelle zur Oberflächenbeschießung des Kristalls verwendet wird, auf ihn fällt. Unter dem Einfluß dieses Lichtes tritt Entfärbung des Kristalls ein.

Für den sehr intensiv gefärbten Kristall liegt das Maximum zuerst bei 11 Volt. Wenn jetzt von größeren Voltgeschwindigkeiten zu kleineren gemessen wird, so hat sich das Maximum bereits auf 13 Volt verschoben. Nach einer Pause von 5 Minuten wird das Maximum zum dritten Male gemessen, jetzt wieder von kleineren Geschwindigkeiten zu größeren. Das Maximum liegt nun bei 15 Volt. Schließlich erfolgt nach einer Pause von

20 Minuten eine vierte Messung, wobei jetzt das Maximum zu 18 Volt gefunden wird. Da während der Pausen das Wolframband dauernd glühte, hat sich also mit zunehmender Entfärbung das Maximum von 11 Volt auf 18 Volt verschoben. Die Lage für den wieder entfärbten Kristall fällt innerhalb der Versuchsfehler zusammen mit der des unverfärbten Steinsalzes.

In einer zweiten Meßreihe wurde der zeitliche Gang der Entfärbung gemessen. Dazu wird die Strahlgeschwindigkeit konstant gleich 15 Volt gehalten und an dem intensiv verfärbten Kristall die Elektronenreflexion gemessen, wobei während des ganzen Versuchs der Kristall von dem weißglühenden Wolframband bestrahlt wird und sich dadurch entfärbt. Das Maximum wandert während der Entfärbung von kleinen Voltgeschwindigkeiten zu größeren. Die Gesetzmäßigkeit dieser Wanderung kommt in

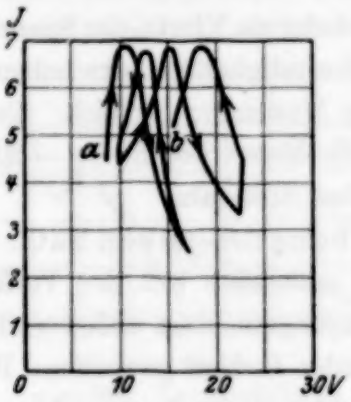


Fig. 2.
Verschiebung des Maximums mit der Entfärbung.

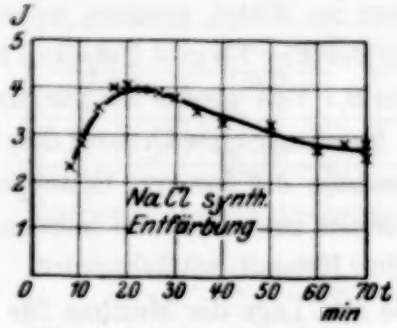


Fig. 3. Zeitliche Verschiebung des Maximums mit der Entfärbung. 15 Volt-Strahl. $Vg = -7{,}5$.

Fig. 4 zum Ausdruck. Zunächst liegt der 15 Volt-Strahl außerhalb des Maximums nach der Seite der größeren Voltgeschwindigkeiten. Nach etwa 20 Minuten entfärbender Belichtung ist das Beugungsmaximum auf 15 Volt gewandert, wie das Maximum der Elektronenreflexion anzeigt. Bei weiterer Zunahme der Entfärbungszeit wandert das Maximum über 15 Volt hinaus zu größeren Werten, dementsprechend nimmt die Reflexion für den 15 Volt-Strahl wieder ab, bis sie sich einem konstanten Werte nähert, der der Reflexion im entfärbten Zustand entspricht.

Der intensiv verfärbte Kristall zeigt sehr deutliche lichtelektrische Leitfähigkeit. Mit zunehmender Entfärbung geht die lichtelektrische Leitfähigkeit zurück. Der entfärbte Kristall ist gegen Licht unempfindlich. Durch die Verschiebung des Beugungsmaximums während der Entfärbung ist also ein unmittelbarer Nachweis erbracht, daß das innere Gitter-

potential E_0 mit der Elektronenbeweglichkeit im Kristall in Zusammenhang steht. Der größeren Elektronenbeweglichkeit entspricht ein größeres E_0.

5. **Versuche an blauem Steinsalz.** Man weiß, daß in blauem NaCl Natrium kolloidal ausgeschieden ist. An einem Stück natürlichen blauen Steinsalzes wurde nach Beugungsmaxima gesucht und dabei die Kurve Fig. 4 (unten) erhalten. Gegenfeld — 10,5 Volt, 80° C. Diese Kurve hat innerhalb der Meßfehler einen vollkommen glatten Verlauf. Beugungsmaxima treten also an kolloidal verfärbtem NaCl nicht auf. Wahrscheinlich

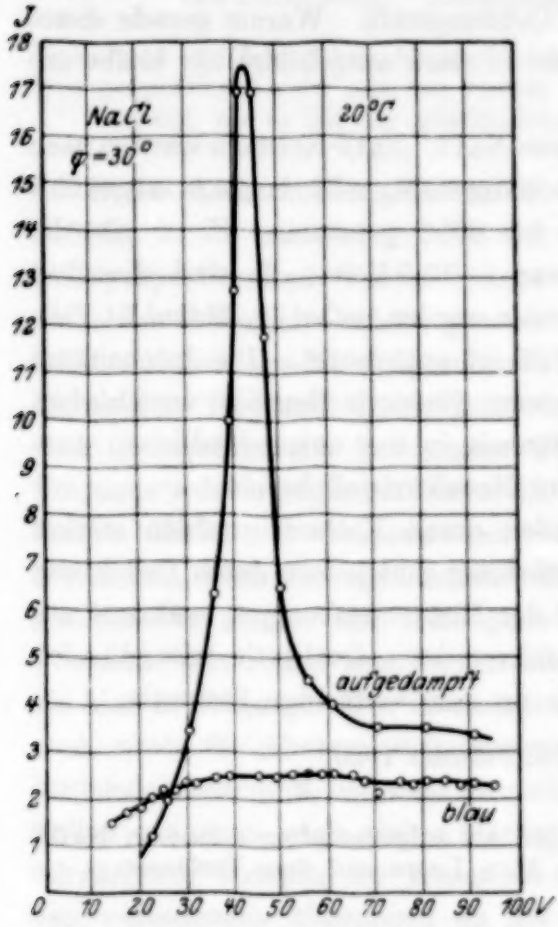


Fig. 4. NaCl aufgedampft auf Wolframblech und natürliches blaues Steinsalz.

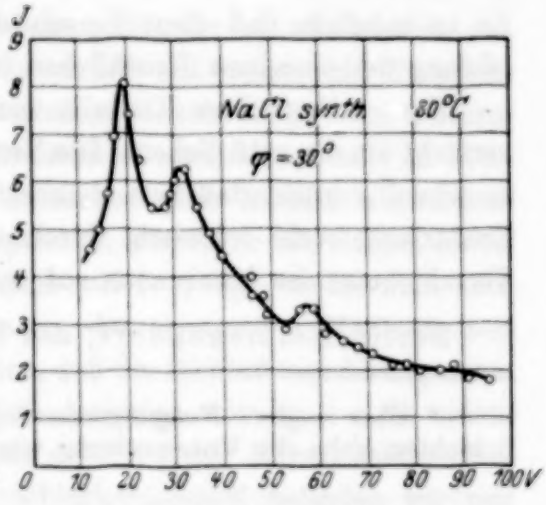


Fig. 5. NaCl aus dem Schmelzfluß. $\varphi = 30°$. $Vg = -10$.

erfüllt das kolloidal ausgeschiedene Natrium die einzelnen Kriställchen, in die der Mosaikkristall des Steinsalzes zerfällt, in so starkem Maße, daß die Elektronen zu den Netzebenen des reinen Kristalls nicht vordringen können.

Das blaue Steinsalz zeigt bekanntlich* auch keine lichtelektrische Leitfähigkeit wie das atomar verfärbte Steinsalz; es ist wie unverfärbtes NaCl ein reiner Ionenleiter.

* Siehe B. Gudden und R. Pohl, a. a. O.

6. Versuche mit aufgedampften NaCl-Schichten. Reinstes NaCl wurde in einem Wolframschiffchen im Hochvakuum der Versuchsröhre verdampft und an den Teilchen, die sich auf ein Wolframblech niederschlugen, Elektronenbeugungen bei Zimmertemperatur gemessen. Gegenfeld $-10{,}5$ Volt. Die Dicke der Schicht betrug größenordnungsweise 0,001 mm. Die Beugungskurve ist in Fig. 4 (oben) eingezeichnet. Man erkennt ein äußerst starkes Maximum bei 42 Volt, das in seiner Lage mit dem bei natürlichem Steinsalz (Tabelle 1) zusammenfällt. Diesem Maximum entspricht $n = 2{,}5$, also eine halbe Ordnungszahl. Warum gerade dieses Maximum und sonst überhaupt keins so stark ausgebildet ist, bleibt ungeklärt*.

7. Versuche an synthetischem NaCl. NaCl-Kristalle wurden nach dem Verfahren von S. Kyropulos dargestellt, sehr langsam abgekühlt und die Lage der Beugungsmaxima bei 80° C gemessen. Fig. 5 gibt die Ergebnisse. Die Gegenspannung war $-10{,}5$ Volt. Es sind dieselben Beugungsmaxima wie in Fig. 1a gefunden worden, so bei 19, 32 und 54 Volt. Das halbzahlige Maximum bei 42 Volt ist angedeutet. Die Intensitäten der Maxima sind von denen an reinem Steinsalz deutlich verschieden. Es ist möglich, daß diese Verschiedenheit in der unterschiedlichen Ausbildung der einzelnen Kriställchen im Mosaikkristall beruht.

Die synthetischen Kristalle werden durch Kathodenstrahlen stärker verfärbt als die natürlichen. Die Verfärbung geht jedoch durch Belichtung so schnell zurück, daß eine Messung der Elektronenbeugung während der Entfärbung recht schwierig durchzuführen ist. Qualitativ tritt dieselbe Verschiebung des Maximums auf wie an dem verfärbten Steinsalz.

Berlin-Reinickendorf, den 25. Februar 1930.

---

* Über weitere Beugungsmessungen an aufgedampften dünneren NaCl-Schichten siehe die Untersuchung von M. v. Laue und dem Verfasser.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Über die Frequenzabhängigkeit der Ramanschen Streustrahlung.

Von **L. S. Ornstein** und **J. Rekveld** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. März 1930.)

Messungen an Tetrachlorkohlenstoff zeigen, daß die Intensität einer Ramanlinie proportional geht mit der vierten Potenz der Frequenz des anregenden Lichtes, wie es bei der gewöhnlichen Rayleighstreuung der Fall ist.

Wenn Licht mit irgendeiner Frequenz auf ein streuendes Medium auffällt, so ist bekanntlich nach der klassischen Betrachtung das Streulicht proportional zur vierten Potenz der Frequenz, wenigstens wenn man dabei von Dispersionsänderungen des Mediums absieht. Es kam uns nun interessant vor, uns die entsprechende Frage beim nicht-klassisch gestreuten Licht, dem Ramaneffekt, vorzulegen, also zu untersuchen, wie sich bei einer Ramanlinie mit bestimmter Frequenzdifferenz ν_i hinsichtlich der Frequenz ν der anregenden Linien die Intensität mit variierender Frequenz ändert. Es ist von vornherein mit klassischen Mitteln nicht ohne weiteres einzusehen, wieso hier ein ähnliches Resultat zu erwarten sei wie im oben geschilderten Falle. Mit Hilfe quantenmechanischer Methoden aber hat Placzek* neuerdings eine Formel hergeleitet, woraus er den Schluß zieht, die hier in Frage gestellte Intensität gehe mit $(\nu + \nu_i)^4$, wobei man aber auch noch die Absorptionsfrequenzen ν_a des streuenden Mediums mit berücksichtigen muß, und zwar dermaßen, daß der Einfluß von Absorptionsstellen mit $\nu_a > \nu$ zu einem stärkeren, derjenige mit $\nu_a < \nu$ zu einem schwächeren Zuwachs der Intensität als mit $(\nu + \nu_i)^4$ führen sollte. Bei den vorliegenden Messungen an Tetrachlorkoblenstoff befinden wir uns nun weit entfernt von ultraroten sowie von ultravioletten Eigenfrequenzen der Substanz, weil wir nur das Bereich von 4047 Å bis 5461 Å benutzt haben, so daß man den oben erwähnten Einfluß kaum erwarten darf.

Quantitative Angaben über das gestellte Problem sind in einer Arbeit von Daure** enthalten, dort sind die Daten, wie er später schreibt***, als inexakt anzusehen. Er teilt in der letztgenannten Arbeit keine Be-

* G. Placzek, ZS. f. Phys. **58**, 585, 1929.
** P. Daure, C. R. **187**, 826, 1928.
*** P. Daure, Thèses, Paris 1929.

richtigung der Angaben mit, sondern erwähnt nur als Resultat, daß eine Proportionalität mit ν^4 vorliege.

Da wir uns nun schon mit der ins Auge gefaßten Frequenzabhängigkeit beschäftigten, als die Daureschen Thèses zu unserer Kenntnis kamen, schien es uns, auch aus den oben mitgeteilten Gründen wichtig, weiter zu gehen und unsere Resultate zu veröffentlichen, die übrigens auch nach einer abweichenden Methode erhalten sind. Daure ist nämlich so vorgegangen, daß er die Intensität einer Linie aus dem Ramanspektrum mit der Intensität der anregenden Hg-Linie im gewöhnlich gestreuten Lichte verglichen hat. Dieser Weg ist nur gangbar, wenn man mit peinlicher Sorgfalt eine Destillation vornimmt, um die von dem Gesetz der vierten Potenz abweichende Streuung an Staubpartikeln zu beseitigen; weiter muß das ungestreute (direkte oder reflektierte) Hg-Licht vollkommen abgeschirmt werden, wobei sich notwendigerweise ein sehr merklicher Intensitätsverlust auch für die Ramanlinien ergibt. Neben diesen praktischen Schwierigkeiten ist die Methode unseres Erachtens prinzipiell unrichtig, weil sie die genaue Gesetzmäßigkeit der unmodifizierten Streuung mit ν^4 voraussetzt. Zwar steht dies theoretisch (mit kleinen Unstimmigkeiten betreffs Dispersionseinflüssen) fest, aber experimentell ist die Theorie niemals direkt geprüft worden, d. h. es ist nie monochromatisch, sondern nur integral gemessen worden.

Stellt man sich daher auf den Standpunkt, bei einer experimentellen Untersuchung ein Minimum an theoretischen Voraussetzungen zu verwenden, so schien es uns einwandfreier, das im folgenden beschriebene Verfahren zu benutzen.

Wir haben unsere Messungen mit der bekannten Woodschen Anordnung in der Weise ausgeführt, wie sie in einer vorigen Arbeit* über den Ramaneffekt beschrieben ist. Es handelt sich nun darum, die Intensität einer Ramanlinie mit der tatsächlich wirksamen Intensität des auffallenden Lichtes zu vergleichen, und wir haben uns deshalb zuerst bemüht, festzustellen, inwieweit diese maßgebende Intensität übereinstimmt mit der Intensität der Linien, so wie sie von der Quecksilberlampe ausgestrahlt werden. Man könnte sich nämlich vorstellen, daß bei der Reflexion, Brechung und eventuellen Absorption der eingestrahlten Strahlung eine Wellenlängenabhängigkeit besteht, so daß man ohne deren Berücksichtigung zu fehlerhaften Resultaten kommen würde. Zu diesem Zwecke haben wir die Intensitäten der Hg-Linien unmittelbar beim Austritt aus der

* L. S. Ornstein und J. Rekveld, ZS. f. Phys. **57**, 539, 1929.

Lampe und nach dem Durchgang durch das verwendete Gefäß verglichen. Dazu haben wir die Strahlung in beiden Fällen mittels einer weißen Fläche (Gipsfläche mit Magnesiumoxyd) auf den Spalt des Spektrographen gebracht. Es ergab sich hierbei, daß ein Wellenlängeneffekt beim Einstrahlen nicht vorhanden ist. Hierdurch wird die Methode sehr erleichtert, indem man jetzt nur direkt die Intensität der Linien mit der Intensität der Ramanlinien, wie sie durch die Lampe ausgestrahlt werden, zu vergleichen braucht.

Weiter war es selbstverständlich nötig, um die Belichtungsdauer für die Hg-Linien, die ohne besondere Maßnahmen extrem kurz ist, auf dieselbe Größenordnung zu bringen wie die, welche für eine richtige Schwärzung der Ramanlinien zweckmäßig ist. Dies haben wir durch geeignete Diaphragmierung im Lichtwege bei den Aufnahmen mit der Quecksilberlampe erreicht, wobei die Expositionszeit auf etwa 20 Minuten gesteigert wurde. Aus früheren Messungen im hiesigen Institut* ist bekannt, daß Aufnahmen, deren Expositionszeiten sich innerhalb eines Faktors 10 voneinander unterschieden, bei Intensitätsmessungen benutzt werden dürfen, da sie parallele Schwärzungskurven liefern.

Als Versuchssubstanz haben wir Tetrachlorkohlenstoff verwendet, wobei im Ramaneffekt drei starke Stokessche Linien zugleich mit den entsprechenden Anti-Stokesschen, also bei jeder Quecksilberlinie direkt sechs Versuchsobjekte zur Verfügung stehen. Wir mußten zwar verschiedene Expositionszeiten wählen, um einerseits gleichzeitig alle Stokesschen Linien, andererseits die Anti-Stokesschen Linien in geeigneter Schwärzung aufnehmen zu können, denn es ist klar ersichtlich, daß auf ein und derselben Aufnahme ohne weiteres nur entsprechende Linien vergleichbar sind, da nur diese unter genau denselben Bedingungen erhalten sind.

Die Heraeussche Quarz-Quecksilberlampe wurde mit konstanter Batteriespannung betrieben und nicht zu hoch belastet, um möglichst wenig kontinuierlichen Grund zu bekommen. Weiter ergab sich aus Vorversuchen die Notwendigkeit, die Lampe zur Gleichgewichtseinstellung jedesmal 2 bis 3 Stunden vorbrennen zu lassen. Durch diese Vorsichtsmaßregel und unter fortwährender Kontrolle von Strom und Spannung der Lampe war es möglich, die Schwankungserscheinungen der Lampen und die damit verbundene Änderung der relativen Intensitätsverhältnisse der eingestrahlten Hg-Linien zu vermeiden.

---

* E. F. M. van der Held und B. Baars, ZS. f. Phys. **45**, 364, 1927.

Das käufliche CCl_4 wurde in das Gefäß hineindestilliert, weil eine gründlichere Reinigung für unsere Methode nicht notwendig ist. Das gestreute Licht war mittels einer Linse auf den Spalt eines lichtstarken Spektrographen abgebildet; für die Aufnahmen dienten Ilford Panchromatic Plates. Es war uns mit dieser Anordnung bei einer zweistündigen Exposition möglich, sämtliche Stokesschen und Anti-Stokesschen Linien, die den Wellenzahlendifferenzen 215, 312 und 456 entsprechen, zu erhalten, angeregt von den Hg-Linien 4047, 4078, 4358, 5461, 5770 und 5791 Å. Indessen sind einige dieser Linien zu schwach, um auf derselben Aufnahme mit entsprechenden anderen verwertet werden zu können. Außerdem zeigen die verwendeten Platten ein Empfindlichkeitsextrem in der Nähe der gelben Linie und fallen da einige Ramanlinien zusammen, zwei Umstände, die zu Schwierigkeiten bei der Intensitätsmessung Anlaß geben. Wir haben aus diesem Grunde schließlich die Linien bei 4047, 4358 und 5461 Å gemessen. Die Schwärzungsmarken sind in der üblichen Weise aufgenommen mittels energetisch geeichter Lampe und der Methode der Spaltbreitenvariation, wobei erst die Skale des Spalts mit dem Kompensator geeicht war.

Die für die genannten Ramanlinien erhaltenen relativen Intensitäten haben wir nun jedesmal durch die relativen Intensitäten der korrespondierenden anregenden Hg-Linien dividiert und die so entstehenden Zahlen in der Weise normiert, daß wir bei einer entsprechenden Reihe Ramanlinien die reduzierte Intensität für die von 4047 Å angeregte gleich 100 gesetzt haben.

Diese Intensitätsangaben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Wellenzahldifferenz	Wellenzahl der anregenden Linien			
	24705	22938	18308	
215	100	72	32	Stokessche Linien
312	100	74	30	
456	100	73	34	
215	100	70	—	Anti-Stokessche Linien
312	100	74	—	
456	100	75	—	

Aus der Tabelle ersieht man wegen der Übereinstimmung der Werte in einer vertikalen Reihe, daß die verschiedenen Ramanlinien sich gegenüber Frequenzänderung des anregenden Lichtes analog verhalten. Das gilt demzufolge auch für das Intensitätsverhältnis zwischen entsprechenden

Stokesschen und Anti-Stokesschen Linien, übereinstimmend mit unseren diesbezüglichen Messungen (l. c.), und widerspricht insoweit dem theoretischen Ergebnis bei Placzek (l. c.), wonach eine Frequenzabhängigkeit vorhanden sein sollte. Hierbei ist allerdings zu bemerken, daß wegen der geringen Frequenzverschiebung der in Betracht gezogenen Linien und des relativ kleinen Frequenzbereichs, das untersucht worden ist, der Nachweis einer solchen Abhängigkeit kaum zu erwarten ist.

Wegen dieses analogen Verhaltens kann man nun die bei jeder Hg-Linie erhaltenen Zahlen ermitteln und bekommt dann für die Frequenzen 24705, 22938 und 18308 die relativen Intensitäten (J) 100 — 73 — 32. Um zu sehen, wie die Intensität von der Frequenz des einfallenden Lichtes abhängt, haben wir ν logarithmisch gegen J aufgetragen, also den Ansatz gemacht, $J = A\,\nu^x$, wobei A eine Konstante bedeutet und x der gesuchte Exponent ist. Die Neigung der so erhaltenen Geraden gegen die J-Achse liefert dann ohne weiteres den gesuchten Exponenten (siehe Fig. 1). Es ergibt sich hierbei $x = 4$. Nachher kann man dann die Zahlen aus der Tabelle durch die vierten Potenzen der Frequenzen dividieren und findet so eine für alle Linien übereinstimmende Zahl.

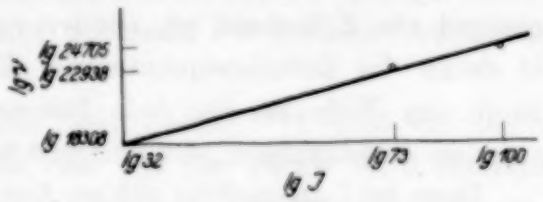


Fig. 1.

Genau wie bei der Rayleighschen Streuung ändert sich also auch die Intensität der Ramanstrahlung proportional der vierten Potenz der Frequenz des einfallenden Lichtes. Wegen der schon oben bemerkten geringen Frequenzverschiebung ν_i bei den betrachteten Ramanlinien ist eine Entscheidung, ob sie genau entweder mit ν^4 oder mit $(\nu + \nu_i)^4$ geht, hier nicht möglich, es handelt sich dabei nur um einen Unterschied von einigen Prozenten, der innerhalb der Meßfehler fällt. Auch der im Anfang erwähnte Einfluß der Absorptionsstellen wurde nicht gefunden, zwar sind auch dafür die Umstände nicht sehr günstig.

Es scheint uns nun weiter von Interesse zu sein, zu untersuchen, ob vielleicht in der Nähe von ultravioletten Absorptionsstellen sich eine andere Gesetzmäßigkeit zeigen werde. Die dazu erforderlichen Messungen brauchen aber eine ganz andere optische Anordnung und entsprechende Anpassung der Methoden, und wir möchten deshalb über diese sich jetzt in Vorbereitung befindlichen Untersuchungen erst in einer folgenden Arbeit berichten.

Wir danken Herrn phil. cand. v. Driel für seine Hilfe bei der Arbeit.

Über die Rotations-Ramanspektren von Stickstoff und Sauerstoff.

Von **F. Rasetti** in Rom.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1930.)

Die Rotations-Ramanspektren von Stickstoff und Sauerstoff wurden mit großer Dispersion (3 Å/mm) photographiert. Die früheren Angaben des Verf. über die Intensität der gerad- und ungeradzahligen Rotationslinien werden bestätigt.

Die Rotations-Ramanbanden von einigen zweiatomigen Molekülen wurden vom Verfasser bei Anregung mit der Quecksilberlinie λ 2536 beobachtet und theoretisch gedeutet*. Bei Molekülen, deren Normalzustand ein Σ-Zustand ist, entstehen die Ramanlinien aus Übergängen, in denen die Rotationsquantenzahl K von Null oder ± 2 sich ändert. In diesem Falle ist also jede Ramanlinie eine Kombination, entweder zwischen geradzahligen oder zwischen ungeradzahligen Rotationszuständen.

Diese im Ramaneffekt gültige Auswahlregel der Rotationsquantenzahl führt im Falle eines Moleküls mit zwei gleichen Kernen zu besonders wichtigen Schlüssen. In diesem Falle gehören die geradzahligen und die ungeradzahligen Rotationszustände zwei praktisch nichtkombinierenden Termsystemen an. Wenn die Kerne kein Eigenmoment haben, kann nur eins von diesen beiden Systemen existieren, und zwar entweder das symmetrische oder das antisymmetrische System. Falls die Kerne aber ein Eigenmoment haben, existieren zugleich beide Systeme; sie haben jedoch verschiedene statistische Gewichte.

Entsprechend wurden in den Ramanspektren, wie auch in den gewöhnlichen Bandenspektren, das Fehlen der Hälfte der Linien oder abwechselnde Intensitäten beobachtet. Aus diesen Verhältnissen ist es möglich, die Art der Symmetrie der Eigenfunktion in den Kernen (Statistik der Kerne) zu bestimmen, wenn man die Symmetrieeigenschaften der elektronischen Eigenfunktion im betreffenden Zustand kennt**. Der Ramaneffekt ist zur Bestimmung dieser Eigenschaften der Kerne besonders geeignet, weil er die Untersuchung des Normalzustandes des Moleküls erlaubt. Die elektronische Struktur dieses Zustandes ist oft viel besser bekannt als die der angeregten Elektronenzustände.

---

* F. Rasetti, Nature **123**, 757, 1929; Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 515, 1929.

** F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927; **42**, 93, 1927; W. Weizel, ebenda **54**, 321, 1929.

Aus den früher vom Verfasser mitgeteilten Ergebnissen über das Stickstoffmolekül folgt, wie Heitler und Herzberg* bemerkten, daß die Stickstoffkerne der Bosestatistik genügen. Dies Resultat ist mit der Hypothese, daß der Stickstoffkern aus 14 Protonen und 7 Elektronen besteht, und daß die Partikeln im Kern ihre statistischen Eigenschaften beibehalten, unverträglich. Die genannten Autoren haben deshalb Zweifel an den Angaben des Verfassers ausgedrückt. Schüler und Brück** haben auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die Beobachtungen der Ramanspektren durch Beugungserscheinungen gefälscht sein könnten.

Ich habe durch neue Messungen an den alten Platten das frühere Resultat bestätigt***. Da aber das Auflösungsvermögen des Instruments (eines Hilgerschen E_2-Spektrographen) nicht viel größer war, als es zur Trennung aufeinanderfolgender Ramanlinien beim Stickstoff genügt, schien es wünschenswert, die Ramanspektren nochmals mit größerer Auflösung zu photographieren.

Die Apparatur war von der früher beschriebenen**** nicht wesentlich verschieden. Als Lichtquelle wurde eine von der Firma W. C. Heraeus hergestellte Niederdruckquecksilberlampe benutzt. Das leuchtende Quarzrohr ist 40 cm lang und wird durch fließendes Wasser stark gekühlt. Die Lampe wird mit einer Stromstärke von 10 Amp. betrieben und emittiert eine äußerst scharfe und starke Resonanzlinie. Das Rohr zur Bestrahlung der Gase war 40 cm lang und hatte 3 cm Durchmesser.

Mit dieser Apparatur wurden Ramanspektren von Gasen bei Drucken von 5 bis 20 Atm. mit dem großen Hilgerschen Spektrographen E_1 photographiert. Die Dispersion im Gebiet der λ 2536-Linie betrug ungefähr 3 Å/mm. Die Platten wurden 24 bis 100 Stunden exponiert.

In der Figur sind zwei beim Stickstoff und Sauerstoff erhaltene Ramanspektren reproduziert. Die Lagen der Ramanlinien (im Falle des Stickstoffs nur der starken Linien) und der anregenden Linie λ 2536 sind am unteren Ende des Spektrums aufgezeichnet.

Die Frequenzverschiebung einer Ramanlinie von der anregenden Linie ist durch die Formel

$$\Delta\nu = \frac{(E_{K+2} - E_K)}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I}(4K + 6) = B(4K + 6)$$

* W. Heitler und G. Herzberg, Naturwissensch. **17**, 673, 1929.
** H. Schüler und H. Brück, ZS. f. Phys. **58**, 735, 1930.
*** F. Rasetti, Nature 1929, Nov. 23.
**** F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 367, 1929.

gegeben, Im Falle des Sauerstoffs erkennt man leicht aus der Figur, daß die Entfernung der ersten Ramanlinie von der anregenden Linie größer als die anderen gleichen Intervalle zwischen aufeinanderfolgenden Linien ist. Die Messungen ergeben mit guter Annäherung das Verhältnis $^5/_4$, welches man aus der Formel bei Einführung von ungeradzahligen Werten von K

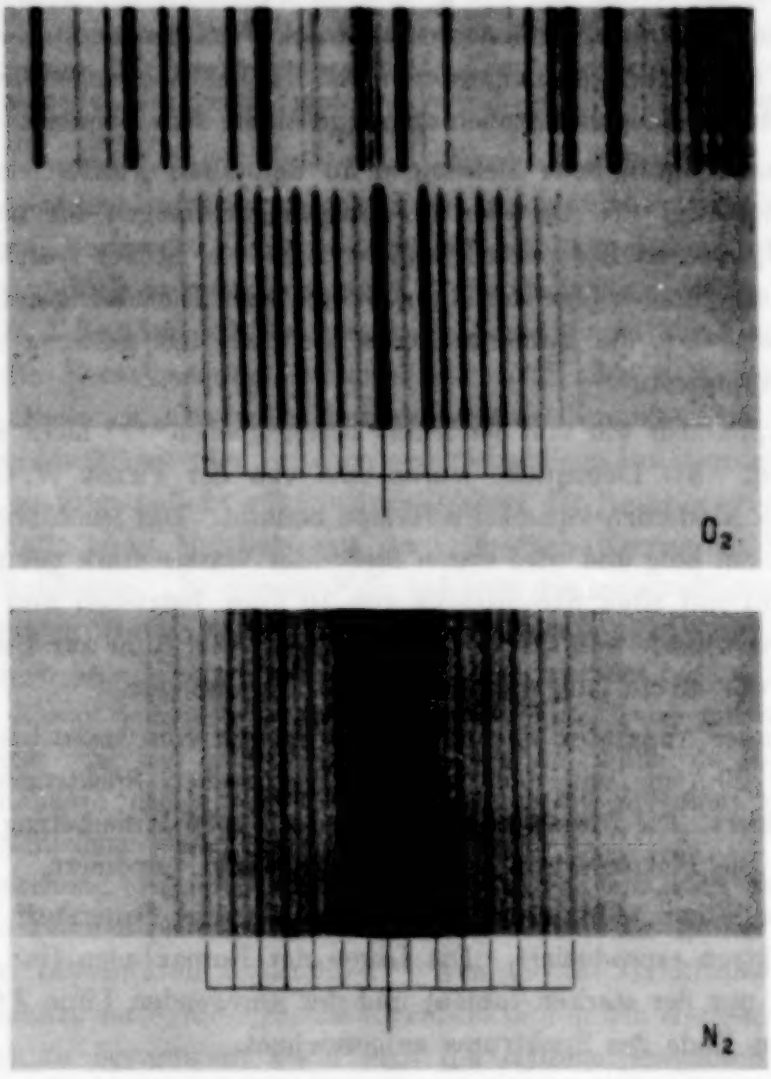


Fig. 1. Rotations-Ramanspektren von Sauerstoff und Stickstoff (8-fach vergrößert).

erhält. Wie bekannt, sind also beim Sauerstoff nur die ungeradzahligen Rotationszustände anwesend. Daraus folgt, daß die Sauerstoffkerne der Bosestatstik genügen*.

Beim Stickstoff ist, wenn wir z. B. nur die starken Linien betrachten, die Entfernung der ersten Ramanlinie von der anregenden Linie kleiner

* F. Rasetti, Nature 1929, Nov. 23.

als die anderen Intervalle, und zwar ergibt sich aus den Messungen ungefähr das Verhältnis $^3/_4$. Dies erhält man, wenn man in die Formel geradzahlige Werte von K einführt. Wie früher betont, entsprechen die starken Linien Übergängen zwischen geradzahligen Rotationszuständen.

In den beiden Spektren ist rechts der Linie λ 2536 die Quecksilberlinie λ 2534 sichtbar; beim Spektrum des Sauerstoffs ist auch als Vergleichspektrum das Eisenspektrum reproduziert worden.

In dieser letzten Aufnahme haben die beiden Quecksilberlinien λ 2536 und λ 2534 fast dieselbe Intensität, weil in diesem Falle die Resonanzlinie durch Sättigung der Luft im Inneren des Spektrographen mit Quecksilberdampf äußerst geschwächt wurde. Dies scheint ein sehr zweckmäßiges Mittel zu sein, um die gewöhnliche Überexponierung der anregenden Linie zu vermeiden. Damit wird auch die Möglichkeit der Störung durch Beugungserscheinungen ausgeschlossen, weil praktisch alles Licht von unveränderter Frequenz absorbiert wird.

Über doppelte Rotationstermfolgen von Singulett-Σ-Termen.

Von **W. Welzel** in Rostock.

(Eingegangen am 20. März 1930.)

In einigen Fällen kann je ein Σ und Σ' die gleiche Elektronenenergie besitzen. Bei Hinzutreten der Rotation bilden beide Terme zwei Rotationstermfolgen analog den A- und B-Unterniveaus der Π- und Δ-Terme. Eine Anwendungsmöglichkeit auf die Satelliten der OH-Banden besteht.

Wir betrachten ein Molekül, dessen Rumpf drei äquivalente $(2p\pi)^3$ Elektronen enthalten möge. Die Komponente Λ_r des Gesamtelektronen bahndrehimpulses des Rumpfes nach der Achse ist gleich Eins. Durch ein $3p\pi$-Elektron kann der Rumpf zu einem Molekül in einem $^1\Sigma$-Zustand ergänzt werden. Λ für alle Elektronen zusammen ist dann Null.

Dieser $(2p\pi)^3\,3p\pi\,^1\Sigma$-Term hat das statistische Gewicht 2. Bezeichnet man nämlich eine Achsenrichtung des Moleküls als die positive, so kann entweder $\Lambda_r = +1$ oder $\Lambda_r = -1$ sein. Der Elektronenterm für diese beiden Fälle ist nicht verschieden. Wohl aber kann durch l-Entkopplung eine Aufspaltung in zwei Rotationstermfolgen eintreten, da die l-Entkopplung des höher angeregten Leuchtelektrons überwiegt. Immerhin hat man die Aufspaltung als besonders klein zu erwarten, da Leuchtelektron und Rumpf sich entgegenwirken. Auf jeden Fall, ob getrennt oder nicht, existieren aber zwei Folgen von Rotationstermen A und B, genau wie bei Π- und Δ-Termen. Die zur gleichen Rotationsquantenzahl N (bei Singulett gleich J, sonst $J \pm \Sigma$) ist immer einer von den beiden Untertermen positiv, einer negativ. Nach Wigners gruppentheoretischer Systematik der Terme müßte man den $(2p\pi)^3\,3p\pi\,^1\Sigma$-Term als aus einem Σ- und einem Σ'-Term zusammengesetzt ansehen. Der Zweck des Vorangegangenen war, zu zeigen, daß diese beiden Terme sich nur beim Hinzutreten der Rotation energetisch unterscheiden.

Es scheint, daß durch das oben Gesagte die durch die Satelliten im OH-Spektrum verursachten Schwierigkeiten beseitigt werden können. Die OH-Banden sind eine $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$-Kombination. (Daß es sich hier um Dubletterme handelt, ist ohne Belang, da die Multiplizität durch noch ein

weiteres Elektron hervorgerufen werden kann.) Nimmt man für den Σ-Term wie bisher nur eine Rotationstermfolge an, so treten Linien auf, die die Auswahlregel: „positive Terme kombinieren nur mit negativen", verletzen. Gerade diese Auswahlregel sollte aber völlig streng gültig sein. Nimmt man das Σ-Niveau doppelt, aber nicht getrennt an, so fällt dieser Verstoß weg.

Daß das Problem der OH-Banden wirklich auf diese Weise völlig gelöst wäre, soll nicht behauptet werden. Man wird aber die angedeutete Erklärungsmöglichkeit im Auge behalten müssen.

Zur Deutung der diffusen Molekülspektren (Prädissoziation).

Von **Gerhard Herzberg**, z. Zt. in Bristol (England).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Februar 1930.)

Durch eine geringfügige Abänderung und Erweiterung der Franck-Sponerschen Deutung der diffusen Molekülspektren gelingt es, das vorliegende Beobachtungsmaterial noch vollständiger zu deuten als dies bisher möglich war. Es werden die von Rosen beim S_2, die von Henri bei einer ganzen Reihe von mehratomigen Molekülen und die von Scheibe und dem Verfasser bei den Methylhalogeniden beobachteten diffusen Molekülspektren diskutiert. In allen Fällen zeigt sich, daß es nicht notwendig ist, anzunehmen, wie Franck und Sponer es in den von ihnen betrachteten Fällen getan haben, daß der dritte Elektronenzustand, in den von dem durch die Absorption angeregten Zustand aus der strahlungslose Übergang erfolgt, nicht selbst mit dem Grundzustand kombiniert. Er äußert sich vielmehr in einem kontinuierlichen Spektrum, das nur in einem anderen Spektralgebiet liegt. Im Falle des S_2 und der von Henri untersuchten Moleküle ist es das Kontinuum, das sich scheinbar an die Banden anschließt, aber lange bevor die Konvergenzstelle der Banden erreicht ist, beginnt, eine Tatsache, die bisher unerklärt war.

V. Henri hat wohl als erster die Beobachtung gemacht, daß in einem und demselben Elektronenbandensystem eines Moleküls sowohl scharfe Banden mit Feinstruktur wie diffuse Banden ohne eine solche vorkommen können, d. h. daß bei gewissen Schwingungsniveaus eines Moleküls keine Rotationsquantelung mehr besteht. Henri hat dieser Erscheinung auf Grund einer heute nicht mehr aufrecht erhaltenen Deutung den Namen Prädissoziation gegeben, der auch heute noch üblich ist.

Schon Born und Franck* haben das Fehlen der Rotationsquantelung damit in Zusammenhang gebracht, daß das Molekül in dem angeregten Zustand strahlungslos zerfällt, und zwar mit einer Lebensdauer, die kleiner als die Rotationsperiode ist (daher eben die Verwaschenheit der Feinstruktur). Die Ursache dieses Zerfalls ist, wie zuerst Bonhoeffer und Farkas** erkannt haben, ein typisch quantenmechanischer Effekt, derselbe Effekt, der die sogenannten Augersprünge in den Atomen hervorruft. De Kronig*** ist unabhängig etwas später zu derselben Erklärung gelangt und hat sie auch rechnerisch genauer durchgeführt, insbesondere die genauen Bedingungen dafür angegeben, wann ein solcher Prozeß eintritt.

---

* M. Born und J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.
** K. F. Bonhoeffer und L. Farkas, ZS. f. phys. Chem. **134**, 337, 1927.
*** R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928.

Nach der Quantenmechanik tritt nämlich, wenn in einem mechanischen System sowohl eine diskrete Reihe von Energieniveaus wie eine kontinuierliche Folge von solchen möglich ist (Fig. 1), infolge eines Resonanzvorganges immer mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ein Übergang aus den diskreten Zuständen in die kontinuierlichen ein, d. h. Abtrennung eines Teiles des Systems. In Molekülen ist nun sehr oft eine solche Überlagerung eines diskreten durch ein kontinuierliches Termspektrum vorhanden; z. B. liegen in den meisten Fällen alle oder wenigstens viele Schwingungsniveaus der angeregten Elektronenzustände höher als die Dissoziationswärme des Grundzustandes, d. h. sie sind von dem kontinuierlichen Spektrum, das sich an die Folge der Grundschwingungsquanten anschließt, überlagert. Außerdem finden natürlich auch derartige Überlagerungen durch die höheren Elektronenniveaus unter sich statt.

Fig. 1.

Wenn nun diese quantenmechanische Erklärung der Prädissoziation als Augerprozesse richtig ist, woran wohl heute nicht mehr zu zweifeln ist, handelt es sich also jetzt darum, zu erklären, warum nur in so verhältnismäßig seltenen Fällen (jedenfalls bei zweiatomigen Molekülen) Prädissoziation beobachtet wird, da doch eben in den meisten Fällen die notwendige Überlagerung eines Diskontinuums durch ein Kontinuum gegeben ist. Außerdem hat man in jedem einzelnen Falle zu untersuchen, welches die beteiligten Elektronenzustände des Moleküls sind.

Einen entscheidenden Schritt zur Beantwortung der ersten Frage haben Franck und Sponer* getan, indem sie das bekannte Franckschе Prinzip, welches besagt, daß bei einem Elektronenübergang in einem Molekül nur geringe Änderungen des Kernabstandes und der Relativgeschwindigkeit der Kerne gegeneinander stattfinden können und welches zur Erklärung der Intensitätsverteilung in Bandenspektren aufgestellt wurde, auch auf diesen Fall übertrugen. Da die folgenden Überlegungen wesentlich auf dem Franck-Sponerschen Gedankengang beruhen und da dieser nur an nicht leicht zugänglicher Stelle veröffentlicht ist, sei es gestattet, ihn hier ganz kurz zu wiederholen.

Nach Franck und Sponer ist z. B. Prädissoziation zu erwarten, wenn das Molekül drei Elektronenniveaus mit etwa den Potentialkurven (Fig. 2) hat. n sei der Grundzustand, von dem aus die Absorption nach dem

* J. Franck und H. Sponer, Gött. Nachr. 1928, S. 241.

Zustand a beobachtet wird, während Übergänge zum Zustand a' aus irgendeinem Grunde unterbleiben. Nach dem ursprünglichen Franckschen Prinzip finden Übergänge vom schwingungslosen Grundzustand nach den Schwingungszuständen von a statt, die etwa zwischen A und B liegen.

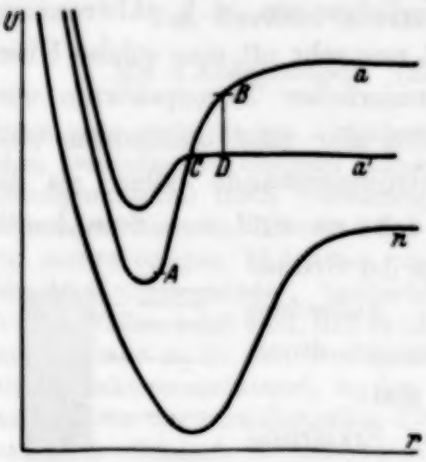


Fig. 2.

Wenn aber der Übergang zu Zuständen oberhalb C erfolgt, kann das Molekül beim Zurückschwingen nach Überschreiten des Schnittpunktes statt in a in a' weiter laufen und dann beim Auseinanderschwingen dissoziieren, mit einer relativen kinetischen Energie der Zerfallsprodukte, die durch die Höhe des ursprünglichen Schwingungsniveaus über C gegeben ist. Der Übergang aus dem Zustand a in den Zustand a' kann nur in der Nähe der Stelle C erfolgen, wenn man auch hier, wie Franck und Sponer es tun, annimmt, daß nur geringe Änderungen des Ortes und der Relativgeschwindigkeit der Kerne vorkommen dürfen. Würde der Sprung z. B. erfolgen, wenn sich das Molekül in B befindet, so müßte in demselben Augenblick der Betrag BD in Translationsenergie umgewandelt werden, was dem Franckschen Prinzip widersprechen würde. Je höher nun das durch die Absorption angeregte Schwingungsniveau von a über C liegt, mit um so größerer Geschwindigkeit wird das Molekül das Gebiet C durchlaufen, in dem allein Übergänge nach a' möglich sind, d. h. um so seltener werden solche Übergänge erfolgen*.

Die Lebensdauer der Schwingungszustände von a ist also unmittelbar oberhalb von C sehr klein. Sie kann unter Umständen kleiner als die Rotationsperiode des Moleküls sein und dann beobachtet man eben ein mehr oder weniger plötzliches Diffuswerden der Banden, die dann aber beim Fortschreiten zu den Banden, die den Übergängen nach höheren Schwingungsniveaus entsprechen, wieder schärfer werden, weil eben die Lebensdauer dieser Zustände wieder größer ist. Ein solcher Fall ist tatsächlich bei S_2 von Rosen** beobachtet worden.

Wie man sieht, scheint es bei dieser Erklärung wenigstens im Falle des S_2 zunächst notwendig zu sein, einen dritten hypothetischen

---

* Siehe hierzu auch J. v. Neumann und E. Wigner, Phys. ZS. **30**, 461, 1929.

** B. Rosen, ZS. f. Phys. **52**, 16, 1928.

Elektronenzustand einzuführen, zu dem Übergänge nicht beobachtet werden. Das ist etwas unbefriedigend, besonders wenn man sich die Gründe überlegt, warum ein solches Übergangsverbot bestehen könnte. Es käme in erster Linie ein Interkombinationsverbot in Betracht. Ein solches besteht aber nach Kronig auch für die strahlungslosen Übergänge, so daß es hier also nicht herangezogen werden kann. Außerdem kann in dieser Weise nur die eine bisher nur im Falle des S_2 beobachtete Art der Prädissoziation erklärt werden. Eine Erklärung auch der anderen Arten von diffusen Molekülspektren, besonders der von Henri und seinen Mitarbeitern sowie der kürzlich von Scheibe und dem Verfasser* gefundenen und außerdem eine, wie es scheint noch einfachere Erklärung der genannten und anderer Beobachtungen beim S_2 ergibt sich jedoch durch eine geringfügige Erweiterung bzw. Abänderung der Franck-Sponerschen Gedankengänge.

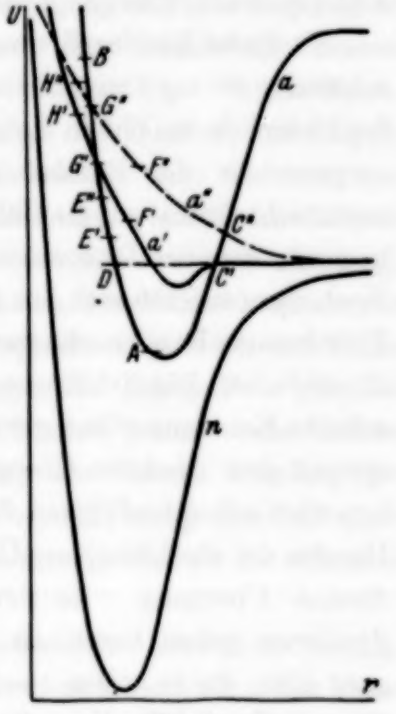


Fig. 3.

Zunächst betrachten wir einmal genauer den schon von Franck und Sponer erwähnten Fall des S_2. Franck und Sponer haben in ihrer Darstellung der Potentialkurven (Fig. 2) angenommen, daß das betreffende Molekül im Grundzustand trotz viel festerer Bindung einen größeren Kernabstand hat als in den beiden angeregten Zuständen. Es gibt zwar manche Fälle, wo derartiges vorkommt (z. B. bei CO), sie sind jedoch ziemlich selten. Beim S_2 ist dies jedoch sicher nicht der Fall, da die Banden nach Rot abschattiert sind, d. h. $B'' > B'$ ist in Übereinstimmung mit der Meckeschen Regel, daß die Größen B und ω einander parallel gehen ($\omega'' = 724{,}5$; $\omega' = 424{,}4$). Größeres B im Grundzustand bedeutet aber kleineren Kernabstand. Die obenstehenden Potentialkurven (Fig. 3) dürften die speziellen Verhältnisse beim S_2 daher besser wiedergeben als die Franck-Sponerschen (Fig. 2). Die Übergänge vom Grundzustand n nach dem Zustand a finden hier nicht nach dem rechten, sondern nach dem linken steileren Teil der Potentialkurve statt (A — B), was im übrigen auch in Übereinstimmung mit der großen Ausdehnung des Absorptions-

* G. Herzberg und G. Scheibe, ZS. f. phys. Chem., im Erscheinen.

spektrums steht. Ebenso wie früher tritt jetzt Prädissoziation ein, wenn der horizontale Teil von a' bzw. jetzt dessen Verlängerung in D überschritten wird, nur mit dem Unterschied, daß das Molekül auf jeden Fall erst eine Halbschwingung im Zustand a ausführen muß, ehe es überhaupt in den Zustand a' übergehen kann, denn ein solcher Übergang kann nach wie vor nur im Schnitt der Potentialkurven erfolgen (C)*. Man erkennt nun sofort, warum direkte Übergänge in den Zustand a' vom Grundzustand aus in diesem Spektralgebiet, wo die Prädissoziation auftritt, nicht beobachtet werden, nämlich auch nach dem Franckschen Prinzip, weil die Kernabstandsänderung zu groß ist. Die Abnahme der Diffusität der Banden mit zunehmender Frequenz ergibt sich in derselben Weise wie bei Franck und Sponer (Übergänge nach E).

Es findet hierdurch nun weiterhin eine zunächst sehr merkwürdig Erscheinung im S_2-Absorptionsspektrum eine einfache Aufklärung. Rosen** fand nämlich sowohl in S_2 wie in Se_2 und Te_2, daß lange, bevor die Konvergenzstelle der Banden erreicht ist (die Schwingungsquanten haben noch nicht einmal auf die Hälfte abgenommen), das kontinuierliche Spektrum beginnt, das der Dissoziation des Moleküls in S und $S^{angeregt}$ entspricht. Noch dazu zeigten sich im Falle des S_2 auf der kurzwelligen Seite dieses Kontinuums Banden, die zweifellos in dasselbe Bandensystem gehörten wie die anderen. Die Erklärung ist jetzt sehr einfach: Das von Rosen beobachtete Kontinuum hat gar nichts mit dem Bandensystem zu tun, es entspricht dem direkten Übergang aus dem Grundzustand in den zunächst hypothetisch eingeführten Zustand a', in den an der Stelle der diffusen Banden der strahlungslose Übergang aus dem Zustand a erfolgt. Daß dieser direkte Übergang vom Grundzustand nach a' nur ein kontinuierliches Spektrum geben kann, ist auf Grund der gezeichneten Potentialkurven ganz klar, da ja schon an der Stelle, wo die Prädissoziation beginnt, die Dissoziationsarbeit dieses Zustandes überschritten wird. Gleichzeitig wird auch verständlich, warum auf der kurzwelligen Seite wieder Banden desselben Systems ($n \rightarrow a$) beobachtet werden. Man muß nur annehmen, um in Übereinstimmung mit dem Franckschen Prinzip zu bleiben, daß die beiden Potentialkurven sich im Gebiet des Kontinuums ($F - H$) ein zweites Mal überschneiden (in G). In der Gegend des Kontinuums kommen sich also die Potentialkurven wiederum sehr nahe (wie in C), so daß abermals

---

* C ist in der Figur entweder C' oder C'', je nachdem man a' oder a'' als dritten Elektronenzustand annimmt (siehe weiter unten). Analoges gilt für die weiteren Punkte D, E, F, G und H.

** B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927.

Prädissoziation zu erwarten ist, und zwar gerade und nur in diesem Gebiet, wieder nach Franck und Condon, wenn man für beide Vorgänge, den strahlungslosen und den mit Strahlung (bzw. Absorption) verbundenen etwa dieselbe „Unschärfe" annimmt. Daß in Wirklichkeit nur Kontinuum beobachtet ist*, kann entweder daran liegen, daß die diffusen Banden sich nur schlecht von dem Kontinuum abheben, oder daran, daß die Prädissoziation in diesem Gebiet so stark ist, daß die Banden auch kontinuierlich erscheinen (dann würde die Rosensche Annahme, daß das Kontinuum zu den Banden gehört, doch wenigstens zum Teil zu recht bestehen), was nicht unplausibel ist, da hier das Molekül vor dem Zerfall nicht einmal eine Halbschwingung auszuführen braucht.

Es ist natürlich nicht notwendig, anzunehmen, daß der Zustand a' überhaupt ein Minimum der Potentialkurve hat. Man könnte statt dessen auch eine Potentialkurve wie a'' annehmen. Damit scheinen die Beobachtungen, besonders das Wiederschärferwerden der Banden vor Beginn des Kontinuums vielleicht noch besser vereinbar zu sein, wie man bei genauerer Betrachtung der Figur und Berücksichtigung des Franckschen Prinzips leicht erkennt (s. auch weiter unten). Dann würde allerdings der Beginn der Prädissoziation einer Dissoziation des Moleküls mit mehr oder weniger großer kinetischer Energie entsprechen, je nach der Höhe von C'' über der Asymptote der Potentialkurve. In jedem Falle gibt die Stelle des Beginns der diffusen Banden (38 500 cm^{-1}) eine obere Grenze für die Dissoziationswärme von S_2 und nicht, wie Rosen annahm, der Beginn des Kontinuums. Das Kontinuum entspricht auf jeden Fall einer Dissoziation mit beträchtlicher kinetischer Energie (größer als der Abstand von F' bzw. F'' von der Asymptote).

Zur genaueren Bestimmung der Dissoziationswärme wäre es notwendig, die Dissoziationsprodukte zu kennen, doch lassen sich hierüber leider keine eindeutigen Aussagen machen. Wenn die Absorptionsbanden des S_2 das genaue Analogon der Schumann-Rungebanden des Sauerstoffs sind ($^3\Sigma - {}^3\Sigma$-Übergang), wird der obere Zustand (a) in ein ^3P- und ein ^1D-Atom dissoziieren, während der Zustand a' in zwei ^3P-Atome dissoziiert, nur in verschiedenen Zuständen dieses Tripletts. Daß letzteres für den oberen Zustand der Schumann-Rungebanden nicht möglich ist, wurde früher gezeigt**. Für die S_2-Banden, von denen eine Feinstrukturanalyse nicht vorliegt, für die also der l. c. angegebene Grund nicht unbedingt bindend

* Im Gegensatz zu Rosen scheinen V. Henri und C. M. Teves (C. R. **179**, 1156, 1924) in diesem Gebiet auch diskrete Banden beobachtet zu haben.

** G. Herzberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 223, 1929.

ist, geht es deshalb nicht, weil die Konvergenzstelle (48800 cm^{-1}) wesentlich höher als der Beginn der Prädissoziation (38500 cm^{-1}) liegt*. Die Differenz der beiden zuletzt genannten Zahlen ist rund 10000 cm^{-1}. Das ist nach McLennan und Crawford** aber gerade ungefähr der Wert für die Energie des angeregten ^1D-Zustandes des S-Atoms (sie geben den geschätzten Wert 9523 cm^{-1}). Das bedeutet, daß beim Beginn der Prädissoziation die Atome nur mit wenig kinetischer Energie auseinanderfahren. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß sich hierbei ein normales $^3P_2$ und ein angeregtes Atom im $^3P_1$- oder $^3P_0$-Zustand ergibt, möchten wir als wahrscheinlichsten Wert für die Dissoziationswärme von S_2 38000 cm^{-1} = 4,7 Volt = 108000 cal annehmen. Jedenfalls ist sie nicht größer***.

---

* Natürlich ist es trotz des l. c. Gesagten möglich, anzunehmen, daß der Zustand a' in zwei ^3P-Atome dissoziiert, da dieser Zustand ja keineswegs auch $^3\Sigma$ zu sein braucht, sondern wahrscheinlich $^3\Pi$ oder $^1\Pi$ ist. Nicht ausgeschlossen ist natürlich auch die Möglichkeit, daß der Zustand a' dem oberen Zustand der Schumann-Rungebanden entspricht und also in ein ^3P- und ein ^1D-Atom dissoziiert, während der Zustand a dann in ein ^3P- und ein ^1S-Atom dissoziieren würde. Allerdings müßte man dann die Dissoziationswärme von normalem S_2 um 25000 cm^{-1} (die Anregungsenergie von ^1S) kleiner annehmen als die Konvergenzstelle der Banden bei 48800 cm^{-1}, was nicht sehr wahrscheinlich erscheint.

** J. C. McLennan und M. F. Crawford, Nature **124**, 874, 1929.

*** Anmerkung bei der Korrektur. Bei Abfassung der Arbeit wurde übersehen, daß nach Henri und Teves (l. c.) die Rotationsquantelung schon aufhört bei 2794,2 Å = 35778 cm^{-1}, während von der oben benutzten Wellenlänge λ 2592 ab auch die Kantenstruktur benachbarter Kanten verwischt wird und nur die verschiedenen Gruppen Δn = const noch getrennt erscheinen (siehe Rosen, l. c.). In einer kürzlich erschienenen Arbeit (ZS. f. phys. Chem. **7**, 70, 1930) faßt Kondratjew dies so auf, daß zwei verschiedene Stellen der Prädissoziation vorhanden sind und nimmt an, daß die erste der Dissoziation in zwei normale S-Atome und die zweite (oben allein benutzte) einer Dissoziation in S (^3P) und S (^1D) entspricht. Wenn es sich wirklich um zwei verschiedene Stellen der Prädissoziation handelt [aus der von Henri (Trans. Farad. Soc. **25**, 765, 1929) gegebenen Reproduktion scheint uns das nicht eindeutig hervorzugehen], scheint es doch fraglich, ob der kurzwelligeren Prädissoziationsgrenze eine Dissoziation in S (^3P) und S (^1D) entspricht, da man sonst für die Konvergenzstelle der Banden eine Dissoziation in S (^3P) und S (^1S) oder S (^1D) und S (^1D) annehmen müßte, was, wie schon oben gesagt (Anmerkung *, oben), nicht sehr wahrscheinlich ist. Es scheint plausibler, anzunehmen, daß den beiden Prädissoziationsgrenzen strahlungslose Übergänge aus dem angeregten Zustand a in zwei verschiedene Elektronenzustände (z. B. a' und a'' in Fig. 3) entsprechen, die aber beide zu normalen Atomen führen, nur daß natürlich die Dissoziation an den beiden Stellen mit verschieden großer kinetischer Energie erfolgt. Aus zwei normalen ^3P-Schwefelatomen entstehen ja genügend Terme (s. Wigner und Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 859, 1928), daß dies möglich ist. Die obere Grenze für die Dissoziationswärme des Schwefels

Für die ebenfalls von Rosen untersuchten Absorptionsspektren von Se_2 und Te_2 gilt natürlich dieselbe Deutung wie oben für S_2, insbesondere für die auch hier beobachtete zunächst merkwürdige Erscheinung, daß das Kontinuum schon lange vor der Konvergenzstelle der Banden beginnt. Eine Prädissoziation ist in diesem Falle nicht beobachtet worden, da keine Aufnahmen mit großer Dispersion gemacht wurden. Jedenfalls wird man auch hier nicht fehl gehen in der Annahme, daß der Beginn des Kontinuums schon der Dissoziation mit merklicher kinetischer Energie entspricht, so daß die von Rosen gegebenen Werte für die Dissoziationswärmen alle etwas zu hoch sein dürften.

In ganz analoger Weise wie oben beim S_2 sind nun offenbar auch die von Henri und seinen Mitarbeitern gefundenen Prädissoziationsspektren zu deuten. Sie fanden bekanntlich bei den von ihnen untersuchten meist mehratomigen Molekülen allgemein die Struktur: von langen Wellen herkommend zuerst scharfe diskontinuierliche Banden, die an einer Stelle plötzlich diffus werden, um schließlich in ein kontinuierliches Spektrum überzugehen. Auch hier beginnt das scheinbar zu den Banden gehörende Kontinuum schon an einer Stelle, wo die Konvergenzstelle der Banden bei weitem nicht erreicht ist. Es entspricht also offenbar auch dem Übergang in einen ganz anderen Elektronenzustand, und zwar gerade in denjenigen, der das Diffuswerden der diskontinuierlichen Banden bewirkt, ganz wie bei S_2. Der Unterschied gegenüber dem Verhalten des S_2, daß die Banden nicht wieder scharf werden, sondern gleich in ein Kontinuum übergehen, ist ebenfalls verständlich, wenn man bedenkt, daß ja an zwei Stellen ein Schnitt der Potentialkurven erfolgt, an zwei Stellen Prädissoziation möglich ist, nur daß an der zweiten Stelle dann auch bald das Kontinuum beginnt. Der Unterschied gegen S_2 beruht nur darauf, daß diese beiden Gebiete hier nicht so sehr verschieden hoch liegen, so daß sie sich überlagern und dann direkt ein Übergang von den diffusen Banden in das Kontinuum beobachtet wird. Das wiederum wird aber dann besonders verständlich, wenn man annimmt, daß im Falle des S_2 kein Minimum von a' zwischen den beiden Schnittpunkten liegt (Kurve a'' der Fig. 3), während dies bei der großen Zahl der Moleküle, bei denen Henri seine Art der Prädissoziation gefunden hat, der Fall ist. Durch diese Annahme wird gleichzeitig auch klar, warum beim S_2 das Kontinuum gleichzeitig mit der zweiten Stelle

---

wäre dann also nicht, wie oben angegeben, 38000 cm^{-1}, sondern etwa 36000 cm^{-1}. Es sei aber nochmals hervorgehoben, daß dies ebenso wie die anderen mit Hilfe der Prädissoziation bestimmten Dissoziationswärmen nur obere Grenzen sind und daß die wahren Werte sehr wohl kleiner sein können.

der Prädissoziation beginnt, bei den von Henri untersuchten Molekülen nicht.

Der von Henri* gefundene Temperatureinfluß auf die Prädissoziation (Verschiebung der Grenze nach längeren Wellen) dürfte einfach dadurch zu erklären sein, daß bei höherer Temperatur in zunehmendem Maße auch höhere Schwingungsquanten im Grundzustand angeregt sind. Die Absorption solcher Moleküle aber zu den betreffenden instabilen Gebieten der Potentialkurve liegt bei längeren Wellen. Eine direkte Beeinflussung des angeregten Elektronenzustandes, der noch dazu eine so geringe Lebensdauer hat, durch die Temperatur (Verschiebung des Punktes *C* bzw. *D* in Fig. 3), wie Henri sie anzunehmen scheint, erscheint ausgeschlossen**.

Schließlich haben wir noch die kürzlich von Scheibe und dem Verfasser (l. c.) an den Methylhalogeniden gefundene Art von diffusen Molekülspektren zu diskutieren. Diese bildeten den unmittelbaren Anlaß zu den voranstehenden Überlegungen. Hier zeigte sich nämlich zum ersten Male experimentell ein direkter Zusammenhang zwischen der Prädissoziation und einem kontinuierlichen Spektrum. In den anderen Fällen war er bisher immer nur theoretisch angenommen worden, da man den Zusammenhang mit dem sich an die Banden scheinbar anschließenden Kontinuum nicht erkannt hatte. Im Gegensatz zu den anderen Fällen, wo sich das Kontinuum nach kurzen Wellen an die Banden anschloß, war hier, wo es auf der langwelligen Seite lag, sofort klar, daß es sich um einen ganz anderen Elektronenzustand handeln mußte. Die Tatsache, daß die diskreten Banden, indem das Kontinuum sich in der Reihe CH_3J, CH_3Br, CH_3Cl mehr und mehr über sie lagert, diffuser werden, führt fast unmittelbar die Richtigkeit der Franck-Sponerschen Ideen vor Augen, daß eben nur dann, wenn keine großen Kernabstandsänderungen stattfinden brauchen, solche strahlungslosen Übergänge stattfinden können und daß die Annahme von Henri, daß solche Übergänge erfolgen können, sobald die Energie des Moleküls größer ist als die Dissoziationswärme des Grundzustandes, nicht richtig sein kann. Im Falle des CH_3J ist in den diskreten Zuständen, in die das Molekül durch Absorption der diskreten Banden versetzt wird, die Energie sogar beträchtlich höher als die zur Dissoziation notwendige, die sich aus der langwelligen Grenze des Kontinuums ergibt. In diesem Falle kann auch nicht durch eine Auswahlregel der strahlungslose Übergang verboten sein, da er eben bei den beiden anderen Halogenmethylen doch auftritt. Der einzige mögliche Unterschied, der für die zunehmende Prä-

* V. Henri, Trans. Farad. Soc. **25**, 765, 1929.

** Vgl. meine Diskussionsbemerkung ebenda S. 777.

dissoziation verantwortlich zu machen ist, ist die verschiedene Lage der Potentialkurven. In Fig. 4 geben wir die relative Lage der Potentialkurven für die drei Verbindungen, wie sie sich ungefähr aus den Spektren ergeben. Man sieht daran, wie sich nach Franck und Sponer die Prädissoziation ergibt, und erkennt außerdem, daß nach dem strahlungslosen Übergang die Moleküle in diesem Falle mit beträchtlicher kinetischer Energie (einige Volt) auseinanderfahren.

Im Zusammenhang mit dem Obigen dürfte vielleicht noch die folgende allgemeinere Bemerkung von Interesse sein. Oben ist sehr oft von den Schnittpunkten der Potentialkurven zweier Elektronenzustände die Rede gewesen. Es ist nun vielfach bezweifelt worden, ob in solchen Fällen bei Änderung des Kernabstandes des Moleküls über den Schnittpunkt hinaus eine eindeutige Zuordnung der vier Äste der Potentialkurven möglich ist* bzw. ob eine solche Zuordnung überhaupt Sinn hat.

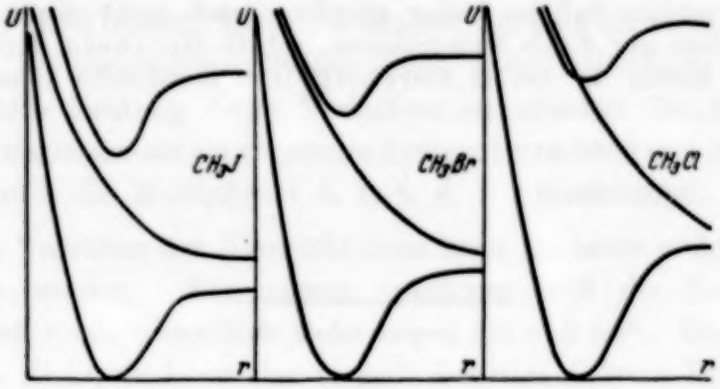


Fig. 4.

Natürlich ist im Einzelfall ganz unbestimmt und nur durch Wahrscheinlichkeitsgesetze geregelt, ob das Molekül beim Durchlaufen dieses Schnittpunktes in den einen oder anderen Ast geht, ob es prädissoziiert oder nicht. Aber dennoch ist kein Zweifel möglich, daß die diffusen Banden eine Fortsetzung der scharfen sind, Übergängen zu demselben Elektronenzustand entsprechen, d. h. daß z. B. in der Fig. 2 der Ast AC dem Ast CB zuzuordnen ist. Sehr beweiskräftig ist in dieser Hinsicht das Beispiel des Schwefels, wo nach obigem sogar zwei Schnittpunkte der gleichen zwei Potentialkurven beobachtet sind. Daß die diskreten Banden jenseits des Kontinuums, d. h. des Schnittpunktes, sich eindeutig in das Kantenschema der übrigen Banden einordnen lassen, zeigt doch sehr deutlich,

* F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927; vgl. hierzu auch K. Sommermeyer, ebenda **56**, 548, 1929; G. Herzberg, ebenda **57**, 601, 1929; F. Weizel, ebenda **59**, 320, 1930.

daß eine solche auf experimentellem Wege erhaltene Zuordnung einen eindeutigen Sinn hat. Eine eindeutige experimentelle Zuordnung wird erst recht dann möglich sein und einen Sinn haben, wenn die Potentialkurven sich in einem Punkte schneiden, in dem noch keine von beiden horizontal verläuft*, da dann im allgemeinen strahlungslose Übergänge zwischen den beiden Zuständen überhaupt nicht stattfinden können**. Die von Franck eingeführte Unterscheidung zwischen Ionen- und Atommolekülen als solchen, die vom Grundzustand aus in Ionen bzw. Atome dissoziieren, wird daher in allen Fällen möglich sein, auch in solchen, in denen die Potentialkurve des Grundzustandes die Potentialkurven angeregter Zustände, die vielleicht zu andersartigen Dissoziationsprodukten führen, überschneidet (auch wenn dies im horizontalen Teil erfolgt).

Bristol (England), H. H. Wills Physical Laboratory, Februar 1930.

---

* Ein solcher Fall ist bisher allerdings noch nicht direkt beobachtet worden, sondern nur durch Extrapolation, vgl. G. Herzberg, l. c.

** Vgl. hierzu die bei G. Herzberg, l. c. angeführte Überlegung von J. Franck.

Zur Systematik der Isotopen. III.

Von **Guido Beck** in Leipzig.

(Eingegangen am 26. Februar 1930.)

Es wird der Versuch gemacht, das Verhalten der Kernelektronen beim Aufbau des Isotopensystems auf Grund des Pauliprinzips und des Elektronenspins etwas genauer zu beschreiben. Es ergibt sich, daß die Multiplizität der Elektronenterme im Kern durch die Diracschen Kugelfunktionen richtig beschrieben wird.

1. In einer früheren Note* wurde gezeigt, daß beim systematischen Aufbau der einfachsten Kerne, jener vom Atomgewicht $4n$, die sukzessive in den Kernverband aufgenommenen Elektronen sich in gewisse Gruppen zusammenfassen lassen, deren Energie jeweils näher beisammen liegt als die der übrigen Kernelektronen. Diese Gruppen umfassen sukzessive 2, 4, 6, 8, ... Elektronen. Die letzte Gruppe, die zehn Elektronen umfassen müßte, ist im periodischen System nicht mehr vollständig vorhanden. Die einfachste Deutung dieses Verhaltens ist offenbar die, daß wir den Kern näherungsweise als ein entartetes System betrachten und den einzelnen Termen jeweils die Multiplizität 2, 4, 6, 8, ... zuschreiben.

2. Das Verhalten der Kernelektronen kann bis heute nicht theoretisch beschrieben werden. Wir müssen annehmen, daß die Energieniveaus der Kernelektronen wesentlich tiefer liegen als $-2mc^2$. Die Diracsche Theorie des Elektrons kann aber niemals derartige diskrete Energieniveaus liefern, sie liefert vielmehr unterhalb des Energiewertes $-2mc^2$ ein in der Natur nicht realisiertes kontinuierliches Energiespektrum. Auch der Versuch Diracs, dieses Streckenspektrum dadurch unschädlich zu machen, daß er diese Niveaus mit Elektronen ausfüllt, um sie dann durch die Forderung des Pauliprinzips auszuschließen**, kann der Existenz von Elektronentermen im Kern nicht Rechnung tragen.

Wenn es heute aber auch unmöglich ist, das energetische Verhalten der Kernelektronen zu beschreiben, so lehrt doch die Gruppentheorie in sehr einfacher Weise und weitgehend unabhängig von der speziellen Form der Gleichungen, gewisse Schlüsse über die Termmultiplizitäten lediglich auf Grund der Symmetrieverhältnisse zu ziehen. Es ist daher naheliegend, trotz der dem Problem heute noch anhaftenden Unbestimmt-

* ZS. f. Phys. **50**, 548, 1928.

** Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 360, 1930.

heit, den Versuch zu wagen, die Aussagen der Gruppentheorie auch auf die Kernelektronen anzuwenden.

Wir betrachten den Kern in gröbster Näherung als ein kugelsymmetrisches System. Ein solches System läßt die dreidimensionale Drehgruppe zu. Die für die einzelnen Terme möglichen Multiplizitäten sind nach den Regeln der Gruppentheorie durch die Dimensionszahlen der irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe gegeben. Dieser Umstand erlaubt es, die allerdings nicht sehr tiefgreifende Frage aufzuwerfen: Ist es möglich, die Termmultiplizitäten der Kernelektronen den irreduziblen Darstellungen der dreidimensionalen Drehgruppe zuzuordnen?

3. Die Winkelabhängigkeit der Eigenfunktionen im Zentralfeld wird nach der Diracschen Theorie bekanntlich nicht durch die gewöhnlichen Kugelfunktionen dargestellt, sondern, dem Spinphänomen Rechnung tragend, durch die „Kugelfunktionen mit Spin"*. Es treten daher an Stelle der geraden, die ungeraden Darstellungen der Drehgruppe**. Als Dimensionszahlen dieser Darstellungen treten alle geraden Zahlen auf, 2, 4, 6, 8, ...

Die Multiplizität der Elektronenterme im Kerne läßt sich daher verstehen, wenn man die Annahme macht, daß die durch den Spin bedingten Symmetrieverhältnisse des Elektrons auch im Kerne erhalten bleiben.

4. In der Quantenmechanik stehen die hier betrachteten Symmetrieverhältnisse in enger Beziehung zum Drehimpulssatz. Man hätte demnach das Verhalten der Kernelektronen so zu deuten, daß den einzelnen Elektronenbahnen der Gesamtdrehimpuls

$$\mathfrak{M} = \frac{h}{2\pi}\sqrt{j\,(j+1)}, \quad j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \cdots\cdots$$

zukommt, und daß jedem j $2j+1$ Einstellungsmöglichkeiten gegenüber dem Kernrest entsprechen. Ob den Kernen wirklich ein derartiger Drehimpuls zukommt, kann nur das Experiment entscheiden. Es ist aber keineswegs sicher, daß bei den Kernen vom Atomgewicht $4n$ eine Entscheidung zu erwarten ist, da ja bekanntlich die Elektronen in diesen Kernen immer — mit Ausnahme einiger radioaktiver Isotope, Mesothorium II und Thorium C, ferner der ähnlich gebauten Kerne der U-Ra-Reihe UX II, RaC und RaE — paarweise auftreten und daher ihren Drehimpuls jeweils gerade kompensieren könnten.

---

* Vgl. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, S. 178. Leipzig 1928.

** Ebenda, S. 108.

5. Über Kerne, welche eine ungerade Anzahl von Elektronen enthalten, liegen bisher mehrere Messungen vor*. Allerdings beziehen sich diese Beobachtungen nicht auf Isotope der Atomgewichte $4n$. Diese Kerne entstehen aus einem solchen vom Atomgewicht $4n$ durch gleichzeitiges Hinzufügen von ein bis drei Protonen und ein oder zwei Elektronen. Diese Elektronen, auf welche sich die erwähnten Messungen beziehen, fallen nicht unter die oben besprochene Gesetzmäßigkeit, spielen also jedenfalls im Kerne eine besondere Rolle. Charakteristisch für sie ist es, daß sie stets in Begleitung von Protonen auftreten, was öfter zu der Annahme Anlaß gegeben hat, diese Elektronen seien mit den Protonen zu einem stabilen Komplex im Kern, ähnlich dem α-Teilchen, verbunden. Die an diesen Elektronen gewonnenen Resultate können jedenfalls nur mit einer gewissen Vorsicht auf die von uns betrachteten verallgemeinert werden.

6. Das Resultat, welches die zitierten Messungen geliefert haben, läßt sich so aussprechen, daß für die Einstellungsmöglichkeiten des Gesamtkerns nur die Anzahl der Protonen im Kern maßgebend sei, nicht aber die Kernelektronen. Unter Benutzung des Drehimpulssatzes kann man das auch so aussprechen, daß die Kernelektronen keinen Beitrag zum Gesamtimpulsmoment des Kerns liefern. Hier liegt ein expliziter Widerspruch einerseits mit der Theorie, andererseits auch mit dem oben besprochenen Verhalten der Kernelektronen vor. Im Falle des Stickstoffkerns hat es sich auch gezeigt, daß die Kernelektronen auch zur Statistik des Gesamtkerns nicht in der Weise beitragen, wie dies aus der Theorie folgen würde.

7. In den oben durchgeführten Betrachtungen wurde von den Elektronentermen im Kern gesprochen. Auch zu diesem Punkte ist noch eine einschränkende Bemerkung notwendig. Ein Term ist in der Quantentheorie des Atoms dadurch charakterisiert, daß ihm ein bestimmter, diskreter Energiewert entspricht, ferner dadurch, daß in ihm nur ein einziges Elektron sitzen kann (Pauliprinzip). An dem letzteren Umstand zu zweifeln liegt auch im Falle des Kerns kein Grund vor, hingegen ist es heute nicht ganz sicher, ob auch das erstere Merkmal im Kern noch zutrifft. Das Experiment hat nämlich ergeben, daß die beim radioaktiven Zerfall emittierten primären β-Strahlen ein Verhalten zeigen, das wesentlich von dem abweicht, welches

---

* Vgl. R. de L. Kronig, Naturwissensch. **16**, 335, 1928; W. Heitler und G. Herzberg, ebenda **17**, 673, 1929; H. Schüler und H. Brück, ZS. f. Phys. **58**, 735, 1929.

zunächst nach der Theorie zu erwarten wäre*. Die primären β-Strahler scheinen eine wohldefinierte Lebensdauer, hingegen keine scharfe Energie zu haben. Die Geschwindigkeit der emittierten Elektronen erstreckt sich kontinuierlich über einen weiten Bereich, und bisher ließ sich außer der Abgabe von kinetischer Energie an die emittierten β-Strahlen keine weitere gleichzeitige Energieabgabe des Kerns nachweisen.

Leipzig, Institut für theoretische Physik der Universität.

---

* Vgl. C. D. Ellis und W. A. Wooster, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 109, 1928.

Theorie des quadratischen Starkeffektes von Dubletts und Tripletts.

Von **A. Wolf** in Leipzig.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1930.)

Die Feinstruktur von regulären Dubletts und Tripletts in starken elektrischen Feldern wird auf Grund der Pauli-Darwinschen Gleichungen abgeleitet. Es zeigt sich, daß, wenn das Feld als stark genug vorausgesetzt wird, der Starkeffekt im wesentlichen aus zwei Teilen besteht. Der erste ist eine Verschiebung, die dem Quadrat des Feldes proportional ist. Der zweite, welcher vom Elektronenspin herrührt, besteht aus einer Feinstruktur, die sich der Verschiebung überlagert und in der Grenze vom Felde unabhängig wird.

Die Theorie des quadratischen Starkeffektes wurde zuerst von Unsöld* auf wellenmechanischem Wege abgeleitet. Der Fall von Übergängen vom quadratischen zum linearen Effekt ist für He-Linien von Foster** in allen Einzelheiten theoretisch und experimentell verfolgt worden. Bisher ist aber der quadratische Starkeffekt von Multipletts nur im Falle von Wasserstoff*** eingehend behandelt worden. Da nur wenige Beobachtungen von Feinstrukturen in starken elektrischen Feldern vorliegen, beschränken wir uns im folgenden auf die Alkalidubletts**** und einen einfachen Fall der regulären Tripletts.

Wir legen der Betrachtung die Pauli-Darwinschen Gleichungen zugrunde, die für den Fall von Alkalien folgendermaßen lauten:

$$\left.\begin{aligned} H_0 f - \sigma(r)\,[-(R_2 + i R_1)\,g + i R_3 f] &= E f + F r \cos\Theta \cdot f \\ H_0 g - \sigma(r)\,[(R_2 - i R_1)\,f - i R_3 g] &= E g + F r \cos\Theta \cdot g \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

wo

$$R_1 = y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}$$

usw.; $\sigma(r)$ ist eine Funktion, aus welcher die Feinstruktur bestimmt wird, F ist die Intensität des elektrischen Feldes; die anderen Symbole bedürfen keiner Erklärung.

---

* A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 390, 1927.

** J. S. Foster, Proc. Roy. Soc. London **117**, 137, 1927.

*** R. Schlapp, ebenda **119**, 313, 1928; V. Rojansky, Phys. Rev. **33**, 1, 1929.

**** Da die Determinante, aus welcher der Starkeffekt berechnet wird, dieselbe Form hat wie die Determinante, aus welcher der Zeemaneffekt bestimmt wird, kann man behaupten, daß unsere Betrachtungen für alle Dubletts gültig bleiben, für welche der Zeemaneffekt regulär ist.

Die Lösungen der Gleichung $H_0 f = E f$ werden als bekannt vorausgesetzt und in der Form E_{nk}, $R_{nk} \cdot P_k^m(\Theta)\, e^{\pm i m \varphi}$ geschrieben. Die Funktion $R_{nk}(r)$ soll die Normierungsbedingung

$$\int R_{nk}^2 r^2 \, dr = 1$$

erfüllen, und für $P_k^m(\Theta)$ nehmen wir die Darwinsche Definition*

$$P_k^m(\Theta) = (k-m)! \sin^k \Theta \left[\frac{d}{d\cos\Theta}\right]^{m+k} \frac{(-\sin^2\Theta)^k}{2^k \cdot k!},$$

die für positive und negative Werte von m gültig ist und gewisse Vorteile in der Behandlung mit sich bringt.

Um überhaupt einen Starkeffekt zu erhalten, müssen wir in der Störungsrechnung bis zu den Gliedern mit F^2 gehen. Wir betrachten den Spin als von gleicher Größenordnung wie diese Glieder, gehen also nur bis zur ersten Potenz von σ.

Die allgemeine Störungstheorie zeigt, daß die Verschiebung eines Terms (n, k) im quadratischen Starkeffekt nur von Termen abhängt, die mit (n, k) kombinieren. Dies sind bekanntlich die Terme $(n', k+1)$ und $(n', k-1)$. Um nun die Gleichungen (1) zu lösen, machen wir den Ansatz:

$$\left.\begin{aligned} f &= \sum_{n', m, l} [a_{1m} R_{nk} P_k^m + a_{n'ml} R_{n'l} P_l^m]\, e^{i m \varphi}, \\ g &= \sum_{n' m l} [\beta_{1m} R_{nk} P_k^m + \beta_{n'ml} R_{n'l} P_l^m]\, e^{i m \varphi} \quad (l = k-1, k+1), \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

wo die Koeffizienten α, β bestimmt werden sollen. Die Ausdrücke (2) werden in die Gleichungen (1) eingesetzt, man multipliziert mit $R_{n'l} P_l^m e^{-i m \varphi}$ und integriert über den ganzen Raum. Die linearen, homogenen Gleichungen, die sich daraus für α, β ergeben, kann man nach der magnetischen Quantenzahl $u = m + \frac{1}{2}$ einteilen. Die Determinante einer jeden Gruppe von diesen Gleichungen, die einem gewissen u entsprechen, ist zwar unendlich, aber sie läßt sich unter gewissen Annahmen durch Multiplikation und Addition von Zeilen und Reihen auf eine Determinante vierter Ordnung reduzieren, die von der folgenden Form ist:

$$D = \begin{vmatrix} \nu_{nk} - \nu + m\xi, & (k+m+1)\xi, & \Phi_m F^2, & 0 \\ (k-m)\xi, & \nu_{nk} - \nu - (m+1)\xi, & 0, & \Phi_{m+1} F^2 \\ 1, & 0, & 1, & 0 \\ 0, & 1, & 0, & 1 \end{vmatrix}$$

$$= \begin{vmatrix} \nu_{nk} - \nu + m\xi - \Phi_m F^2, & (k+m+1)\xi \\ (k-m)\xi, & \nu_{nk} - \nu - (m+1)\xi - \Phi_{m+1} F^2 \end{vmatrix} \tag{3}$$

* C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London **116**, 227, 1927.

wo ν die Energien der verschiedenen Zustände, in cm^{-1} ausgedrückt, bedeuten, ξ ein gewisses Integral über die Funktion $\sigma(r)$ ist, und Φ_m durch die folgende Gleichung gegeben ist.

$$\Phi_m = \frac{e^2}{c^2 h^2} \sum_{n', l} \frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)} \frac{\left[\int_0^\infty r^3 R_{nk} R_{n'l} dr\right]^2}{\nu_{n'l} - \nu_{nk}}$$
$$= A + B m^2 \qquad (l = k-1, k+1). \tag{4}$$

Φ_m ist die Verschiebung der m-ten Komponente eines entsprechenden Singuletterms und kann durch die Unsöldschen Formeln abgeschätzt werden. ξ läßt sich durch die Feinstruktur des Niveaus ν_{nk} in der folgenden Weise ausdrücken:

$$(2k+1)\,\xi = \Delta\nu.$$

Wir erörtern nun den Weg, der zur Determinante D führt. Nehmen wir zunächst an, daß in der Summe (2) nur ein Glied n' vorkommt. Dann sieht man sofort ein, daß die Determinante der Gleichungen für α, β vierreihig ist. Indem ich annehme, daß die Feinstruktur des Niveaus n' für den Starkeffekt von (n, k) unwesentlich ist und daß ferner die Starkeffektverschiebung klein ist gegen $\nu_{nk} - \nu_{n'l}$, ist es sehr leicht, die Determinante in der Form (3) zu schreiben, wo aber jetzt noch anstatt Φ_m nur ein Glied der Summe (4) steht. Nehmen wir nun in (2) zwei Glieder n' und n'', so bekommen wir eine sechsreihige Determinante, die sich aber unter unseren Voraussetzungen durch einfache Subtraktion und Addition von Reihen und Zeilen in eine vierreihige überführen läßt. Das Verfahren läßt sich auf dieselbe Weise fortführen und die Form (3) für D erreichen.

Um die Niveaus zu erhalten, in die der Term (n, k) im Starkeffekt aufspaltet, müssen wir die Gleichung lösen, die sich für ν ergibt, wenn wir $D = 0$ setzen. Indem wir $\nu_{nk} - \nu = x$ schreiben, erhalten wir

$$x = \tfrac{1}{2}[(\Phi_m + \Phi_{m+1})F^2 + \xi] \pm \sqrt{[(\Phi_{m+1} - \Phi_m)F^2 + (2m+1)\xi]^2 + 4(k-m)(k+m+1)\xi^2} \tag{5}$$

Für $\Phi_m F^2 \gg \xi$ ergibt das

$$x = \begin{cases} \Phi_m F^2 - m\xi = A F^2 + B m^2 F^2 - \dfrac{m}{2k+1}\Delta\nu & (u = m + \tfrac{1}{2}) \\ \Phi_{m+1} F^2 + (m+1)\xi = A F^2 + B(m+1)^2 F^2 + \dfrac{m+1}{2k+1}\Delta\nu & |m| < k), \\ x = \Phi_k F^2 - k\xi = A F^2 + B k^2 F^2 \mp \dfrac{k}{2k+1}\Delta\nu \quad \text{für} \quad u = \pm(k + \tfrac{1}{2}). \end{cases} \tag{6}$$

In erster Näherung spaltet der Term wie im gewöhnlichen Starkeffekt auf. Wenn der Elektronenspin berücksichtigt wird, dann spaltet sich ein jedes Niveau mit der Verschiebung $\Phi_m F^2$ in zwei benachbarte im Abstand $\frac{2m}{2k+1} \Delta\nu$ auf.

Für schwache Felder $\Phi_m F^2 \ll \xi$ ergeben unsere Formeln das folgende:

$$x = \begin{cases} k\xi + \left(\frac{k+m+1}{2k+1}\Phi_m + \frac{k-m}{2k+1}\Phi_{m+1}\right)F^2 = k\xi + AF^2 \\ \qquad\qquad + \frac{2k-1}{2k+1} m(m+1) BF^2, \\ -(k+1)\xi + \left(\frac{k+m+1}{2k+1}\Phi_{m+1} + \frac{k-m}{2k+1}\Phi_m\right)F^2 = -(k+1)\xi + AF^2 \\ \qquad\qquad + \frac{(2k+3)m(m+1)+k+1}{2k+1} BF^2 \end{cases} \quad (7)$$

für $u = m + \frac{1}{2}$, $|m| < k$, während für $|m| = k$ die Formel (6) gültig bleibt.

Die Intensitäten von Übergängen für den Fall $\Phi_m F^2 \ll \xi$ ergeben sich aus sehr allgemeinen Formeln, die z. B. von Pauli* zusammengestellt wurden. Um über die Intensitäten bei starken Feldern etwas aussagen zu können, müssen wir die Funktionen f, g angeben, die den verschiedenen Wurzeln der Gleichung $D = 0$ entsprechen. Wenn man Glieder vernachlässigt, die zu Linien Anlaß geben, welche nur in starken elektrischen Feldern auftreten können, bekommt man für $u = m + \frac{1}{2}$ ($|m| < k$)

$$\left.\begin{aligned} x &= \Phi_m F^2 - \frac{m}{2k+1}\Delta\nu, \quad f = N_1 R_{nk} P_k^m e^{im\varphi}, \quad g = 0, \\ x &= \Phi_{m+1} F^2 + \frac{m+1}{2k+1}\Delta\nu, \quad f = 0, \quad g = N_2 R_{nk} P_k^{m+1} e^{i(m+1)\varphi}, \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

wo N_1, N_2 Normierungsfaktoren sind und bekommt

$$f = N R_{nk} P_k^k e^{ik\varphi}, \quad g = 0 \quad \text{für} \quad |u| = k + \tfrac{1}{2}.$$

Von den zwei Termen, die durch (8) dargestellt sind, hat beim ersten der Elektronenspin dieselbe Richtung wie das Feld, während er beim zweiten gegen das Feld gerichtet ist. Aus der Form der Darstellung der Funktionen f, g ergibt sich sofort, daß in Feldern, die stark genug sind, Übergänge verboten sind, bei denen der Spin seine Richtung ändert. Für eine qualitative Vorhersage des Starkeffektes ist noch die Bemerkung nötig, daß, wie sich aus unseren Gleichungen ergibt, von zwei Termen mit annähernd gleicher Verschiebung $\Phi_m F^2$, die zu den Quantenzahlen $u = m - \frac{1}{2}$ und $u = m + \frac{1}{2}$

* W. Pauli, Handb. d. Phys. XXIII.

gehören, derjenige mit $u = m - \frac{1}{2}$ tiefer liegt. Ein Beispiel, wie sich die Lage der verschiedenen Terme mit wachsender Feldstärke verschiebt, wird später gegeben.

Der Starkeffekt von höheren Multipletts kann auf ähnliche Weise behandelt werden, nur daß die Gleichungen, die man aufzulösen hat, komplizierter werden. Wir beschränken uns daher auf den Fall von regulären Tripletts, die durch die Wechselwirkung von zwei Elektronen entstehen, von denen eins ein s-Elektron ist. Wir haben dann vier unbekannte Funktionen in den Pauli-Darwinschen Gleichungen, und die Gleichung aus der die Energieniveaus zu berechnen sind, wird von vierter Ordnung. Da wir aber nur den Fall von regulären Tripletts behandeln, ist die elektrostatische Wirkung der Elektronen viel größer als die magnetischen Effekte. Da nun die Matrix der z-Koordinate und daher auch des Feldes keine Komponente hat, die Übergängen zwischen Singulett- und Triplettermen entspricht, wird unsere Gleichung angenähert in eine von erster und eine von dritter Ordnung zerfallen. Die Gleichung erster Ordnung entspricht Singulettermen und bietet kein Interesse, diejenige von dritter Ordnung, die die Aufspaltung von Triplettermen gibt, lautet:

$$D = \begin{vmatrix} x + (m-1)\xi - \Phi_{m-1} F^2, & \beta, & 0 \\ \beta, & x - \Phi_m F^2, & \gamma \\ 0, & \gamma, & x - (m+1)\xi - \Phi_{m+1} F^2 \end{vmatrix} \quad (9)$$

wo

$$\beta^2 = \tfrac{1}{2}(k+m)(k-m+1), \quad \gamma^2 = \tfrac{1}{2}(k-m)(k+m+1)$$

und ξ sich durch die Feinstruktur ausdrücken läßt:

$$(2k+1)\xi = \Delta\nu,$$

wo $\Delta\nu$ der Energieunterschied der beiden äußersten Niveaus der Tripletts ist. Bei der Ableitung dieser Determinante wurden dieselben Voraussetzungen gemacht wie bei Dubletts. Die Stellen, die der Feldmatrix entsprechen, bedürfen keiner Erklärung. Die Feinstrukturterme wurden einer Arbeit von Houston* entnommen. Die Gleichung $D = 0$ kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$[x + (m-1)\xi - \Phi_{m-1} F^2][x - \Phi_m F^2][x - (m+1)\xi - \Phi_{m+1} F^2] - (\beta^2 + \gamma^2)x + \gamma^2 \Phi_{m-1} F^2 + \beta^2 \Phi_{m+1} F^2 - (m-1)\xi\gamma^2 + (m+1)\xi\beta^2 = 0. \quad (10)$$

* W. V. Houston, Phys. Rev. **33**, 297, 1929.

Für starke Felder bekommen wir, wie man der Gleichung sofort ansieht:

$$x = \begin{cases} \Phi_{m-1} F^2 - \dfrac{m-1}{2k+1} \Delta\nu, \\ \Phi_m F^2, \\ \Phi_{m+1} F^2 + \dfrac{m+1}{2k+1} \Delta\nu. \end{cases} \tag{11}$$

Was die numerische Auswertung unserer Formeln anbelangt, so können sie, da es sich nur um die Berechnung von $\Phi_m = A + Bm^2$ handelt, nach den Unsöldschen Formeln abgeschätzt werden. Die qualitative Folge von Termen hängt nur vom Vorzeichen von B ab, über das man aber keine allgemeine Aussagen machen kann. Wir beschränken uns im folgenden auf den Fall, wo die Starkeffektverschiebung überwiegend von nur einem Term herrührt. Um etwas Definitives zu haben, nehmen wir an, daß er ein Term mit der Azimutalquantenzahl $k+1$ ist. Dann können wir schreiben:

$$\Phi_m = \frac{(k+1)^2 - m^2}{(2k+1)(2k+3)}\,\eta,$$

wo

$$\eta = \frac{\left[\dfrac{e}{ch}\int r^3 R_k R_{k+1}\, dr\right]^2}{\nu_{k+1} - \nu_k}.$$

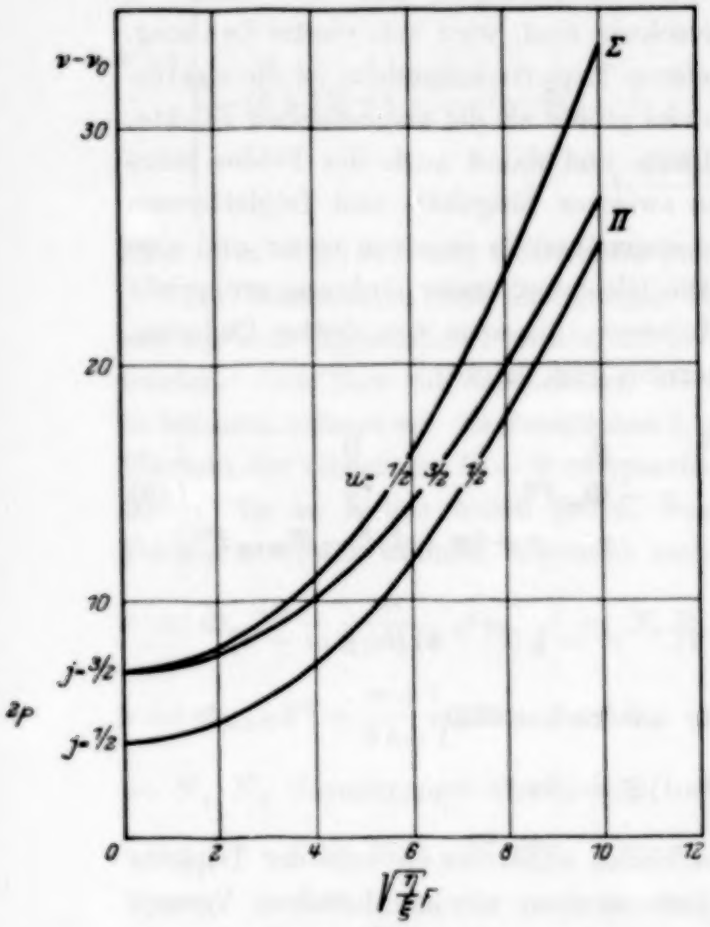


Fig. 1.

In diesem Falle hängen also die Aufspaltungen und Verschiebungen aller Terme, in die ein Multiplett aufspaltet, nur von einem Parameter ab. Die Fig. 1 und Fig. 2 sind für den Fall eines Dublett- und eines Triplett-p-Termes gezeichnet. Die Abszisse ist $\sqrt{\frac{\eta}{\xi}}\,.F$, die Ordinate, die Starkeffektverschiebung, ausgedrückt in Einheiten, $\xi = \frac{1}{3}\,\Delta\nu$. Der D-Term, der die Verschiebung verursacht, ist im Falle des Dubletts als tiefer angenommen, während er beim Triplett höher als der P-Term vorausgesetzt ist.

In Fig. 1 sieht man, wie für starke Felder zunächst eine Aufspaltung in zwei Komponenten auftritt, die man auch hier, wie in Molekelspektren, mit Σ und Π bezeichnen kann. Der Spin verursacht dann noch eine Aufspaltung des Π-Terms in zwei Komponenten ($u = \frac{1}{2}$ und $u = \frac{3}{2}$). Fig. 2 zeigt ebenfalls für starke Felder die Aufspaltung in Σ und Π; der Spin spaltet Π in drei Komponenten auf ($u = 0, 1, 2$), Σ ist für starke Felder nicht aufgespalten, da der Spin keine elektrische Wechselwirkung hat. Die Komponente $m = 0$ des Π-Terms hat das Gewicht 2 und entsteht durch Zusammenlaufen der von $J = 1$ und $J = 2$ herrührenden Komponenten $u = 0$ mit je dem Gewicht 1; der Σ-Term hat das Gewicht 3 und entsteht durch Zusammenlaufen der von $J = 1$ herrührenden Komponente $u = 1$ (Gewicht 2) und des Terms $J = 0$ (Gewicht 1).

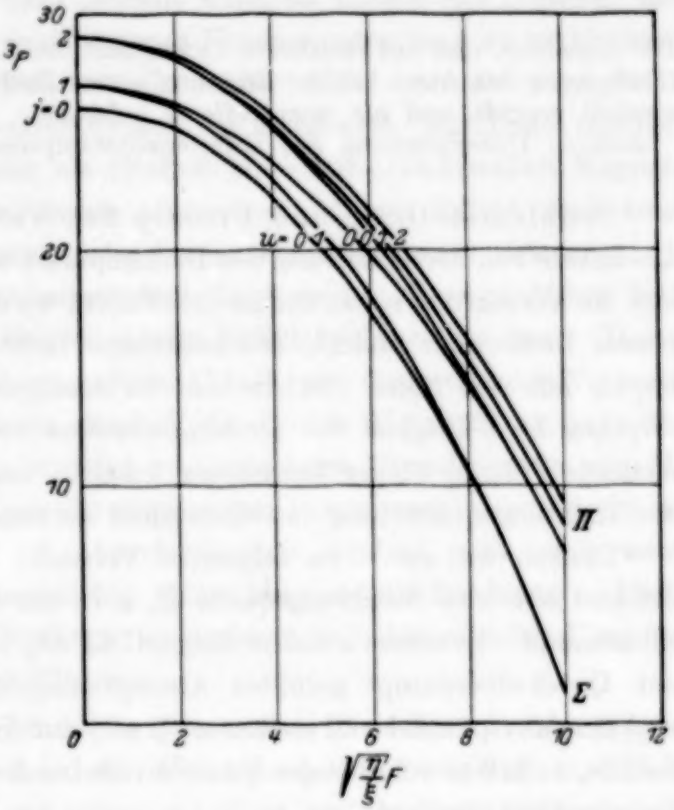


Fig. 2.

Für die Beobachtung dieser Effekte kommen nur Terme in Frage, die eine geringe Feinstrukturaufspaltung und zugleich eine große Starkeffektverschiebung haben. Da Li nur eine schwer zu beobachtende Feinstruktur besitzt, würden vielleicht in erster Linie die höheren Glieder der Hauptserien von Na und Mg in Betracht kommen.

Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Hund ausgeführt. Für seinen Rat und seine Hilfe bin ich ihm zu Dank verpflichtet.

Leipzig, Theoretisch-Physikal. Institut der Universität, Februar 1930.

Zur Drehimpulsbilanz bei Lichtemissionsvorgängen.

Von **R. Frisch** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1930.)

Die Annahme, daß das emittierte Lichtquant den Differenzdrehimpuls mit sich führt, wenn das Atom bei der Emission seinen Drehimpuls ändert, wird experimentell geprüft und als unzutreffend befunden. Auf die Möglichkeit einer anderen Unterbringung des Differenzdrehimpulses wird hingewiesen.

Problemstellung und Prinzip des Versuchs. Die Anwendung des Satzes von der Erhaltung des Drehimpulses auf Lichtemissionsvorgänge legt die Vermutung nahe, daß in den Fällen, wo das Atom bei der Emission seinen Drehimpuls ändert, das emittierte Lichtquant den Differenzdrehimpuls mit sich führt. Sofern man in analoger Weise auch bei der Absorption die Gültigkeit des Drehimpulssatzes voraussetzt, ist eine experimentelle Prüfung obiger Vermutung möglich, indem man die Erscheinung der Richtungsquantelung im Magnetfeld heranzieht.

Denken wir uns etwa folgenden Versuch: In einem Magnetfeld M_1 befindet sich eine Strahlungsquelle R, z. B. zur Resonanz erregter Quecksilberdampf. In einem zweiten Magnetfeld M_2 befindet sich ein gleichfalls mit Quecksilberdampf gefülltes Absorptionsgefäß A. Die Magnetfelder sind einander parallel und stehen senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Gefäße, so daß sowohl bei der Emission als bei der Absorption transversaler Zeemaneffekt vorliegt.

Nach unserer Annahme müßten die beiden σ-Komponenten des von R ausgesandten Zeemantripletts entgegengesetzten Drehimpuls besitzen (trotz ihrer gleichartigen Polarisation!). Dies läßt sich nun prüfen, indem man feststellt, ob bei Umkehren der Richtung des einen der beiden Magnetfelder das Absorptionsvermögen von A für die Strahlung von R sich ändert. Wenn die obige Vermutung richtig ist, können die beiden σ-Komponenten nur dann in A absorbiert werden, wenn die Magnetfelder gleichsinnig orientiert sind, während im anderen Falle die ankommenden Lichtquanten stets einen Drehimpuls besitzen, entgegengesetzt dem, den ein Atom bei Absorption der betreffenden Wellenlänge aufnehmen müßte. Nach den herkömmlichen Vorstellungen dagegen ändert Umpolen des Magnetfeldes in keiner Weise die Beschaffenheit der senkrecht zum Felde ausgesandten Strahlung, so daß danach keine Änderung ihrer Absorbierbarkeit zu erwarten ist.

Dieser Widerspruch mit der klassischen Lichttheorie, die sich sonst in allen Polarisationsfragen ausgezeichnet bewährt hat, läßt die Berechtigung dieser Betrachtungsweise von vornherein zweifelhaft erscheinen. Überdies kann man sich leicht überzeugen, daß sie sicher nicht in allen Fällen genau zutrifft: Wenn z. B. in dem obigen Versuch das eine Magnetfeld nur um einen beliebig kleinen Winkel gedreht wird, so müßte das genügen, um die Absorption der von R emittierten σ-Komponenten in A zu verhindern, was bestimmt nicht der Fall ist. Immerhin schien mir der angegebene Versuch noch aus einem zweiten Grunde der Mühe wert. Man findet nämlich in der Literatur* allgemein als Einfluß eines longitudinalen Magnetfeldes vollständige Depolarisation angegeben. Dieser Effekt wird zwar richtig durch die Überlagerung der beiden entgegengesetzt zirkularpolarisierten σ-Komponenten gedeutet, doch liegt meines Wissens bisher kein direkter experimenteller Beweis dieser Zirkularpolarisation vor. Dieser Beweis läßt sich nun durch eine kleine Abänderung des genannten Versuchs leicht erbringen: Stellt man nämlich die beiden Magnetfelder parallel zur Beobachtungsrichtung, so wird nunmehr beim Umpolen etwa von M_1 der Polarisationssinn der von R emittierten σ-Komponenten umgedreht, so daß hier eine Änderung der Absorbierbarkeit erfolgen muß (auch wenn man vom Drehimpuls ganz absieht). Wäre hingegen die Strahlung wirklich, d. h. für jede einzelne Wellenlänge depolarisiert, so hätte natürlich Umpolen des Magnetfeldes keinerlei Wirkung.

Die benutzte Resonanzlinie des Quecksilbers ($\lambda = 2537$ Å) zeigt Hyperfeinstruktur, was die vorstehenden Überlegungen nicht beeinflußt. Doch wird dadurch wesentlich der günstigste Wert des Magnetfeldes bestimmt: Einerseits sollen die beiden σ-Komponenten jedes einzelnen Zeemantripletts gut getrennt sein, andererseits sollen auch nicht die rechte bzw. linke σ-Komponente zweier benachbarter Zeemantripletts aufeinanderfallen. Hieraus ergaben sich etwa 600 Gauß als günstigste Feldstärke**.

Versuchsanordnung. Ein evakuierter Behälter aus Quarzglas, die „Resonanzlampe" R, einen Tropfen Quecksilber enthaltend, wurde durch Einstrahlung seitens einer wassergekühlten Quecksilberlampe zur Resonanzstrahlung angeregt. Das Absorptionsgefäß A bestand aus einem Messingring mit zwei aufgekitteten Quarzplatten, deren Abstand von 6 mm die Dicke der absorbierenden Dampfschicht bestimmte. In eine Bohrung des

* Siehe z. B. P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Berlin, Julius Springer, 1928.

** Marcel Schein, Ann. d. Phys. **83**, 257, 1928.

Messingringes war zum Auspumpen ein Glasrohr eingekittet. Das Absorptionsgefäß wurde gleichfalls mit einem Tropfen Quecksilber beschickt, evakuiert und abgeschmolzen.

Zur Erzeugung der beiden Magnetfelder dienten vier Spulen von 8 cm innerem, 14 cm äußerem Durchmesser und 2 cm Breite, bewickelt mit je etwa 400 Windungen 1 mm starken, emaillierten Kupferdrahtes. Je zwei Spulen wurden koaxial in 4 cm Abstand aufgestellt und in Serie geschaltet. Beide Spulenpaare ergaben gemäß ballistischer Ausmessung in ihrer Mitte ein Feld von 55 Gauß bei einem Strom von 1 Amp. Eine störende gegenseitige Beeinflussung der beiden Magnetfelder war bei ihrem Abstand von einem halben Meter nicht zu befürchten.

Die eigentliche Messung, nämlich die Bestimmung des in A absorbierten Strahlungsbruchteils erfolgte photographisch, indem die von A durchgelassenen Strahlen durch eine Linse auf eine photographische Platte konzentriert wurden, so daß dort ein Bild von R entstand; eine zweite Linse entwarf daneben ein zweites Bild von R, gebildet aus ungeschwächter Strahlung. Durch Vergleich der Schwärzungen der beiden Bilder wäre bei genauer Kenntnis der Gradationskurve eine Bestimmung des durchgelassenen Bruchteils möglich; da jedoch im vorliegenden Falle nur nach einer Änderung des Absorptionsvermögens gesucht wurde, erübrigte sich die Bestimmung der Gradationskurve. Es war jedoch dann wünschenswert, bei beiden Bildern annähernd gleiche Schwärzung zu erhalten; dies wurde durch passendes Abblenden der einen Linse erreicht. Zur Herabsetzung der durch örtliche Schwankungen der Plattenempfindlichkeit bedingten Fehler wurde stets eine größere Zahl derartiger Doppelaufnahmen auf einer Platte gemacht, indem nach jeder Aufnahme die Plattenkassette in einer Nutenführung um einen kleinen Betrag verschoben wurde. Es gelangten Agfa-Kontrastplatten zur Verwendung, welche hohe Schleierfreiheit und steile Gradation bei guter Empfindlichkeit im Ultraviolett aufwiesen.

Nach einigen orientierenden Vorversuchen wurden auf vier Platten je 15 Doppelaufnahmen gemacht (siehe Fig. 1). Die kleinen Quadrate sind die Bilder der Resonanzlampe oder richtiger einer davorgesetzten quadratischen Blende; der Intensitätsabfall innerhalb jedes einzelnen Quadrates kommt daher, daß die erregende Strahlung von der Seite in die Resonanzlampe einfiel und darin durch die Resonanzstreuung rasch geschwächt wird. Die untere, mit b bezeichnete Reihe rührt von der direkten, die obere, mit a bezeichnete von der durch Absorption geschwächten Strahlung her. Die Belichtungsdauer betrug 10 sec.

Um zunächst die Empfindlichkeit der Methode zu erproben, wurde bloß das Absorptionsgefäß mit den Magnetfeldspulen versehen und die Verminderung des Absorptionsvermögens bei Einschalten des Feldes („Verstimmung") aufgenommen. Platte I (Fig. 1) zeigt also abwechselnd Aufnahmen mit bzw. ohne das (transversale) Magnetfeld von etwa 550 Gauß. Platte II desgleichen, nur wurde, weil auf Platte I mit bloßem Auge kein Effekt zu sehen war, das Feld auf etwa 770 Gauß erhöht. Hier sieht man nun deutlich, daß in der oberen Reihe das zweite, vierte, sechste Quadrat usw. stärker geschwärzt ist, entsprechend der durch die Verstimmung verminderten Absorption. Infolgedessen wurde nunmehr der eigentliche Versuch vorgenommen. Es wurde also sowohl die Resonanzlampe als auch das Absorptionsgefäß in ein transversales Magnetfeld von etwa 550 Gauß ge-

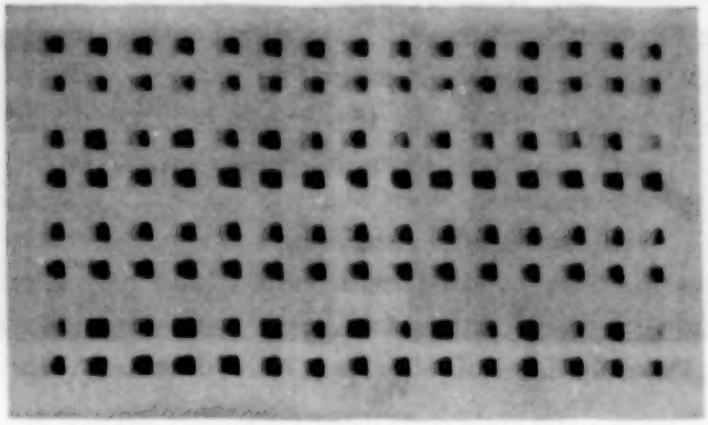


Fig. 1.

setzt und 15 Aufnahmen mit abwechselnd gleichsinnig bzw. gegensinnig orientierten Feldern gemacht (Platte III). In ähnlicher Weise kam Platte IV zustande, nur waren hier die Magnetfelder longitudinal gestellt (und die erste und letzte Aufnahme geschah ohne Feld).

Man sieht auf Platte IV bereits mit freiem Auge deutlich den für den longitudinalen Zeemaneffekt erwarteten Einfluß der Zirkularpolarisation, nämlich verminderte Absorption bei gegensinnigen Magnetfeldern, während auf Platte III, beim transversalen Effekt, nichts davon zu sehen ist. Zur genaueren Auswertung wurden die Platten mit dem Zeissschen Mikrophotometer in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt photometriert, wofür ich Herrn Reg.-Rat Dr. Carl Müller meinen besonderen Dank auch an dieser Stelle aussprechen möchte. Während (siehe Fig. 2) das Registrierkurvenpaar der Platte I den mit bloßem Auge noch nicht erkennbaren Einfluß der Verstimmung deutlich zutage fördert und die Kurvenpaare II und IV den ohnehin deutlich sichtbaren Effekt bestätigen, zeigt Kurven-

paar III in Übereinstimmung mit dem visuellen Befund weitgehendes Parallelgehen der Kurven *a* und *b*, d. h. weitgehende Konstanz des Absorptionsvermögens. Zur Verschärfung dieses Ergebnisses wurden die Höhen

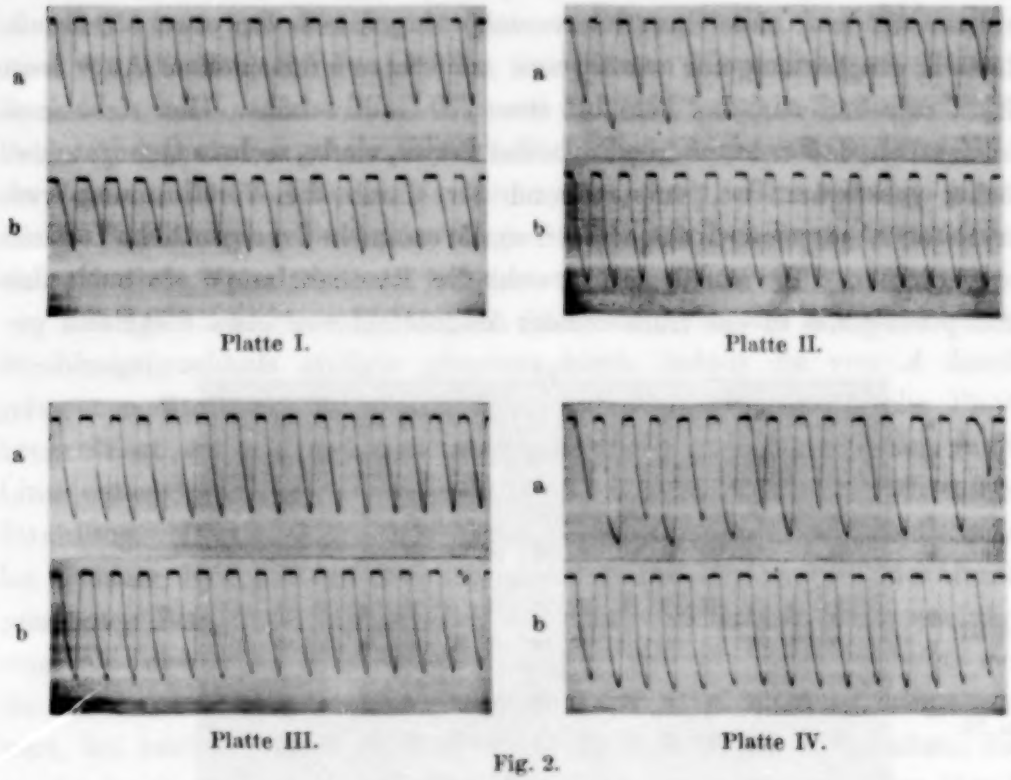


Fig. 2.

der einzelnen Zacken der Kurven IIIa und IIIb ausgemessen (siehe Tabelle) und die Differenzen Δ der Höhen zusammengehöriger Zacken bestimmt;

Tabelle 1.

a	*b*	$\Delta_{\blacktriangle\blacktriangle}$	$\Delta_{\blacktriangle\blacktriangledown}$
16,5	15,9	0,6	
16,7	16,0		0,7
16,7	16,0	0,7	
16,8	16,0		0,8
16,5	15,7	0,8	
16,5	15,6		0,9
15,9	14,9	1,0	
16,0	15,2		0,8
16,3	15,1	1,2	
16,0	15,0		1,0
15,9	15,0	0,9	
15,9	14,9		1,0
15,8	14,9	0,9	
15,8	14,8		1,0
15,3	14,0	1,3	
	Im Mittel:	0,925	0,886

das Mittel aus der ersten, dritten usw. bis fünfzehnten Differenz (entsprechend gleichsinnigen Magnetfeldern) wich von dem Mittel der zweiten, vierten usw. bis vierzehnten Differenz (entsprechend gegensinnigen Magnetfeldern) nur um 0,04 mm, d. h. um 0,3% des Gesamtbetrages ab, was durchaus innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Damit ist gezeigt, daß es nicht möglich ist, die Drehimpulsbilanz eines emittierenden Atoms in der vorgeschlagenen Weise durchzuführen. Auf einen Ausweg aus dieser Schwierigkeit hat mich Herr Prof. J. Franck freundlichst aufmerksam gemacht: Man kann nämlich annehmen, daß das Lichtquant das Atom nicht streng radial verläßt, sondern so, daß seine Bahngerade in einem Abstand $\lambda/2\pi$ am Atomschwerpunkt vorbeigeht; dann ist sein Impulsmoment gegenüber dem Schwerpunkt des Systems $h/2\pi$, und der Drehimpulssatz ist ohne jede Hypothese über einen inneren Drehimpuls des Lichtquants befriedigt. Diese Annahme steht übrigens in korrespondenzmäßiger Beziehung zu dem Umstand, daß nach der Maxwellschen Theorie im Strahlungsfeld einer kreisenden Ladung der Poyntingsche Vektor eine tangentielle Komponente besitzt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. P. Pringsheim meinen aufrichtigen Dank dafür auszusprechen, daß er mit die Durchführung der Versuche im Physikalischen Institut der Universität Berlin ermöglicht und sie durch viele wertvolle Ratschläge sehr gefördert hat.

Der elektronische Ramaneffekt.

Von **Antonio Carrelli** in Neapel.

(Eingegangen am 23. Februar 1930.)

Die theoretischen Voraussetzungen von Smekal über die Frequenz des von materiellen Teilchen diffus gestreuten Lichtes, welche von Kramers und Heisenberg und von Schrödinger wieder und klarer gefunden worden sind, sind durch mehrere Versuche vollständig geprüft worden, wenn die mit der einfallenden Frequenz ν zu kombinierenden Frequenzen ν_{kl} Rotations- oder Schwingungsfrequenzen eines Moleküls oder Ions sind. Es fehlen sichere Beweise über die Streuung mit verschobenen Frequenzen durch eine Änderung des elektronischen Zustandes, denn es fehlen bis heute an einatomigen Gasen oder Dämpfen ausgeführte Versuche. Die Theorie kann in diesen Fällen einige genauere Angaben machen, auch in bezug auf die Intensität, denn da es sich um atomare Phänomene handelt, ist unsere Kenntnis ausgedehnter in bezug auf die Eigenfunktionen, welche bei der Berechnung der Koeffizienten der Formel des elektrischen Moments vorkommen; es ist darum interessant, den elektronischen Ramaneffekt theoretisch zu untersuchen, und es ist nötig, daß man vorerst feststellt, unter welchen Bedingungen er gefunden werden kann.

Der in Frage kommende Effekt ist dadurch hervorgerufen, daß das auf die Materie einfallende Licht mit einer verschiedenen Frequenz $\nu - \nu_{kl}$ gestreut wird, wo ν_{kl} nicht mehr einer Änderung von Rotation oder Schwingung oder Rotationschwingungszustand zugeordnet ist; sondern es entspricht einer Frequenz des elektronischen Spektrums, also einem elektronischen Sprung $k \rightarrow l$. Die theoretische Voraussetzung der Intensität in diesem Falle ist verhältnismäßig einfach, wenn die einfallende Frequenz ν viel größer ist als alle Absorptionsfrequenzen, welche für das Atom charakteristisch sind; je kleiner aber in diesem Falle die theoretischen Schwierigkeiten sind, desto größer sind die experimentellen, denn jenseits des diskontinuierlichen und kontinuierlichen Absorptionsspektrums des Atoms, gerade in dem Gebiet, wo man das Experiment mit einiger Hoffnung ausführen sollte, gibt es Zonen mit starker Absorption, hervorgerufen durch Molekülbanden, welche immer in Metalldämpfen unter großem Druck oder großer Dichte auftreten; große Dichte aber ist eine nötige Bedingung, um eine meßbare Intensität des gestreuten Lichtes zu erhalten.

Leichter zu verwirklichen sind die Bedingungen für den elektronischen Ramaneffekt im Gebiete der X-Strahlen, und gerade diesen Fall wollen wir theoretisch in unserer Arbeit behandeln.

Dieser Effekt ist charakterisiert durch die Tatsache, daß die von der einfallenden abgezogene Frequenz eine Frequenz des diskontinuierlichen Spektrums ist, während im Falle des Comptonschen Effekts der Endzustand l ein Zustand des diskontinuierlichen Spektrums ist. Dieser Unterschied ändert natürlich beträchtlich das Resultat, aber die Art der Berechnung bleibt immer die gleiche. In diesem Falle können also die schon für den Comptoneffekt verwendeten Methoden angewandt werden, und wir behaupten, um passende Formeln für eine annähernd richtige Lösung zu erhalten, daß

$$h\nu \gg |E_k|, |E_l|,$$

d. h. die einfallende Frequenz ν imstande ist, das Atom zu ionisieren, sei es für ein K- oder ein L-Elektron. Im übrigen nehmen wir an, daß der Anfangszustand k ein innerer Zustand, ein Röntgenniveau ist. Damit aber dieses Phänomen sich im Experiment darbiete, ist es nötig, daß das Atom sich am Ende des Vorganges mit einem Elektron weniger auf dem k-Niveau befinde, und mit einem Elektron mehr auf dem l-Niveau. Wenn nun aber das Niveau k ein X-Niveau ist (K-Bahn z. B.), so kann das Endniveau kein X-Niveau sein, denn diese sind schon alle besetzt, wenigstens im allgemeinen; diese Tatsache wäre möglich im Falle, daß das Atom schon ionisiert wäre, aber wegen seiner kleinen Konzentration würde man eine äußerst kleine Intensität des von solchen Atomen gestreuten Lichtes erhalten.

Aber die Existenz eines $k \rightarrow l$-Sprunges zwischen zwei diskontinuierlichen Zuständen im Röntgengebiet ist nicht ausgeschlossen, denn wenn normalerweise alle Bahnen besetzt sind, so gibt es Elemente, bei denen nicht alle inneren Niveaus voll besetzt sind (z. B. seltene Erden), und ferner existieren unbesetzte „optische" Bahnen an der Peripherie des Atoms; diese lassen das Bestehen von Absorbierungslinien auch im X-Gebiete zu: es sind die Linien, welche von Kossel semioptisch genannt wurden. Das Bestehen solcher Linien, deren Frequenz nicht viel von der Absorbierungsbandkante abweicht, erscheint als eine feine Struktur der erwähnten Bandkante. Man muß jedoch bemerken, daß solche feine Struktur außer dieser Natur auch aus einem Prozeß doppelter Ionisierung* entstehen kann, man kann daher den Ramaneffekt im Gebiete der Röntgenstrahlen nur bei solchen Stoffen zu beobachten hoffen, bei denen die feine Absorptions-

* B. B. Ray, ZS. f. Phys. **55**, 119, 1929; D. Coster, Nature **124**, 652, 1929.

kantenstruktur durch semioptische Linien hervorgerufen wird. Ein Stoff zum Beispiel, welcher mit Erfolg untersucht werden könnte, ist das Ar, denn in den X-Linien dieses Atoms findet man den Übergang eines Elektrons aus dem tieferen K-Niveau in eine optische $2\,p$-Bahn*.

Das Problem des Ramaneffekts in diesem Gebiete ist schon experimentell untersucht worden, und die nicht sehr zahlreichen Resultate stimmen unter sich sehr wenig überein. Während Bergen Davis durch den Gebrauch einer Ionisierungskammer glaubte, die Existenz solcher Ramanlinien in C und Be sichergestellt zu haben, sind andere Forscher** mit Ionisierungskammern oder mit Hilfe der photographischen Platte auf die entgegengesetzten Resultate gekommen, sei es mit C, sei es auch mit Al (Kast***). Während aber das Bestehen semioptischer Linien für Graphit möglich ist, kann sich im Al, wie im übrigen bei allen Metallen im festen Zustand, ein Elektron, welches von tieferen Niveaus zur Oberfläche des Atoms gelangt, in keiner optischen Bahn binden. In jedem Falle bleibt das widersprechende Resultat am C, und darum kann man, um dieses Problem zu lösen, den Ausgang neuer Untersuchungen mit Stoffen wie Ar abwarten, welche den vorhergesehenen Effekt darbieten können. Dana P. Mitchell **** hat andere und positive Versuche mit Ionisierungskammern in C, Al und Be gemacht.

In dieser Absicht werden wir uns beschäftigen, die Gesetze eines solchen Effekts zu suchen.

Um die Intensität dieses Ramaneffekts zu berechnen, muß man die Formel des elektrischen Moments feststellen, welche mit den obengenannten Annahmen die folgende Form† hat:

$$M = \frac{1}{4\pi i}\,\frac{\varepsilon^2}{m}\,e^{2\pi i\nu' t}\,\frac{E}{c\nu}\int q\,\frac{\partial}{\partial y}\,(\psi_k\psi_l)\,e^{2\pi i\left(\frac{s}{\lambda'}-\frac{x}{\lambda}\right)}\,d\tau. \qquad (1)$$

In dieser Formel ist E die Amplitude der einfallenden Strahlung, s ist die Richtung der Beobachtung, x ist die Richtung der Strahlfortpflanzung, deren elektrischer Vektor parallel y gerichtet ist, die Wellenlänge der einfallenden Strahlung ist λ, und λ' ist gegeben durch

$$\frac{1}{\lambda'} = \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_{kl}}.$$

---

* D. Coster und J. H. van der Tuuck, Nature **117**, 586, 1926.
** W. Ehrenberg, ZS. f. Phys. **53**, 234, 1928.
*** P. Kast, ebenda **58**, 519, 1929.
**** D. P. Mitchell, Phys. Rev. **33**, 891, 1929.
† A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Wellenmechanischer Ergänzungsband, S. 251.

ψ_k, ψ_l sind die zwei Eigenfunktionen, den k- und l-Zuständen zugeordnet. Die Integration ist über den ganzen Raum zu erstrecken. Wir bezeichnen mit e' und e zwei Einheitsvektoren parallel zu s und x und setzen

$$u = \frac{e'}{\lambda'} - \frac{e}{\lambda}.$$

Wir wählen ein System von solchen Polarkoordinaten, daß die Polarachse nach u gerichtet sei und die Ebene durch diese Achse und durch die x-Achse bestimmt ist. Es wird dann

$$\frac{s'}{\lambda'} - \frac{s}{\lambda} = |u| r \cos\vartheta. \tag{2}$$

Nehmen wir an, daß die Ausdehnung des Atoms im Verhältnis zur Wellenlänge klein ist, so verändert sich (1) in

$$M = -\frac{1}{4\pi i}\frac{\varepsilon^2}{m} e^{2\pi i \nu' t}\frac{E}{c\nu}\int \psi_k \psi_l e^{2\pi i\left(\frac{s}{\lambda'} - \frac{x}{\lambda}\right)} d\tau. \tag{3}$$

Wir berechnen jetzt dieses Integral für verschiedene Arten von Sprüngen $k \to l$*. Nehmen wir an, daß das zu betrachtende Atom eine Atomzahl Z habe, daß dem k-Zustand gerade das K-Niveau und dem l-Zustand eine optische Bahn $1s$ entspreche. Verwenden wir in erster Annäherung für die Rechnung die Eigenfunktionen des H-Atoms. In diesem Falle wird

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a}r},$$

$$\psi_l = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{a}r},$$

dann (3) mit der Benutzung von (2):

$$M = -\frac{1}{4\pi i}\frac{\varepsilon^2}{m} e^{2\pi i \nu' t}\frac{E}{c\nu}\frac{1}{\pi}\frac{Z^{3/2}}{a^3}\int e^{\left(-\frac{Z+1}{a} + 2\pi i |u| \cos\vartheta\right) r} r^2 \sin\vartheta\, dr\, d\vartheta\, d\varphi,$$

wenn man über φ und r integriert, erhält man

$$M = \frac{1}{4\pi i}\frac{\varepsilon^2}{m} e^{2\pi i \nu' t}\frac{E}{c\nu}\frac{4Z^{3/2}}{a^3}\int_{+1}^{-1} \frac{dx}{\left(-\frac{Z+1}{a} + 2\pi i |u| x\right)^3},$$

* Man sieht sofort bei (3), daß für das Bestehen des Faktors $e^{2\pi i\left(\frac{s}{\lambda'} - \frac{x}{\lambda}\right)}$ das gewöhnliche Auswahlprinzip nicht gültig ist.

und wenn man über x integriert, erhält man endlich

$$M = \frac{1}{4\pi i}\frac{\varepsilon^2}{m}e^{2\pi i\nu t}\frac{E}{cv}\frac{4}{Z^{3/2}\left(1+\frac{1}{Z}\right)^3}\frac{1}{\left[1+\frac{4\pi^2|u|^2a^2}{Z^2\left(1+\frac{1}{Z}\right)^2}\right]^2}.$$

Betrachten wir jetzt das elektrische Moment, das durch die Variationen des Zustandes eines Elektrons von einem L-Niveau zu einem anderen Niveau, z. B. $1s$-Niveau, hervorgerufen wird. Von den drei L-Bahnen gibt L_{III} als Resultat Null wegen des Faktors $e^{i\varphi}$, bei den anderen beiden L_I und L_{II} wählen wir L_{II}, um die Berechnung zu vereinfachen. Jetzt ist also

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\frac{1}{4\sqrt{2}}\frac{Z}{a}r\,e^{-\frac{Z}{2a}r}\cos\vartheta;\quad \psi_l = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2}e^{-\frac{1}{a}r}$$

und

$$\int \psi_k\psi_l e^{2\pi i|u|r\cos\vartheta}r^2\sin\vartheta\,dr\,d\vartheta\,d\varphi$$

wird darum

$$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\frac{Z^{5/2}}{a^4}\int e^{\left(-\frac{Z+2}{2a}+2\pi i|u|\cos\vartheta\right)r}r^3\cos\vartheta\sin\vartheta\,dr\,d\vartheta\,d\varphi,$$

und wenn wir die Rechnung durchführen, haben wir

$$\int \psi_k\psi_l e^{2\pi i|u|r\cos\vartheta}r^2\sin\vartheta\,dr\,d\vartheta\,d\varphi = \frac{2^7}{\sqrt{2}}\frac{1}{Z^{3/2}\left(1+\frac{2}{Z}\right)^4}\frac{\frac{2\pi i|u|2a}{(Z+2)}}{\left[1+\frac{4\pi^2|u|^2 4a^2}{(Z+2)^2}\right]^3}.$$

Betrachten wir noch das durch eine Änderung von einem M-Zustand zu einem $1s$-Zustand hervorgerufene elektrische Moment, und wählen wir unter allen M das M_{II}; man erhält dann

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\frac{12}{81\sqrt{2}}\frac{Z}{a}r\,e^{-\frac{Z}{3a}r}\cos\vartheta - \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\frac{2}{81\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^2 r^2 e^{-\frac{Z}{3a}r}\cos\vartheta;$$

$$\psi_l = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2}e^{-\frac{1}{a}r}$$

und wird, wenn wir die Rechnung durchführen:

$$\int \psi_k\psi_l e^{2\pi i|u|r\cos\vartheta}d\tau = \frac{2^7\cdot 3}{\sqrt{2}}\frac{1}{Z^{3/2}\left(1+\frac{3}{Z}\right)^4}\frac{\frac{2\pi i|u|3a}{(Z+3)}}{\left[1+\frac{4\pi^2|u|^2 9a^2}{(Z+3)^2}\right]^3}$$

$$+\frac{2^6\cdot 3\cdot 5}{\sqrt{2}}\frac{\frac{2\pi i|u|3a}{(Z+3)}}{Z^{3/2}\left(1+\frac{3}{Z}\right)^5}\frac{\left[1-\frac{4\pi^2|u|^2 9a^2}{(Z+3)^2}\right]}{\left[1+\frac{4\pi^2|u|^2 9a^2}{(Z+3)^2}\right]^4}.$$

In den drei bis jetzt besprochenen Fällen war der Endzustand immer ein $1s$-Zustand; denken wir jetzt den Fall, wo es sich um einen $2p$-Zustand handelt. Betrachten wir zunächst das durch den Sprung $K \rightarrow 2p$ hervorgerufene Moment. Dann wird es

$$\frac{2^3}{\sqrt{2}} \frac{1}{Z^{5/2}\left(1+\frac{1}{2Z}\right)^4} \frac{\frac{2\pi i |u| 2a}{(2Z+1)}}{\left[1+\frac{4\pi^2 |u|^2 4a^2}{(2Z+1)^2}\right]}.$$

Nehmen wir jedoch an, daß der Anfangszustand ein L-Niveau, genauer L_{II} und der Endzustand $2p$ sei, so resultiert das Moment proportional zu

$$\frac{2^4}{3} \frac{1}{Z^{5/2}\left(1+\frac{1}{Z}\right)^5} \frac{1-\frac{2}{3}\frac{4\pi^2 |u|^2 4a^2}{(Z+1)^2}}{\left[1+\frac{4\pi^2 |u|^2 4a^2}{(Z+1)^2}\right]^4},$$

und so könnte man immer weiter auf andere Fälle übergehen. Aber uns genügt der bisher oben abgeleitete Hinweis, um daraus Angaben über die Intensität der Ramanlinien zu erhalten, deren Frequenz je $\nu - \nu_1$, $\nu - \nu_2$, $\nu - \nu_3$, ... ist, wo ν die einfallende Frequenz ist, und ν_1, ν_2, ... die durch die Änderungen der Energieniveaus hervorgerufene Frequenz sind. Daher ist

$$\nu_1 = \frac{W_K - W_{1s}}{h}; \quad \nu_2 = \frac{W_{L_{II}} - W_{1s}}{h}; \quad \nu_3 = \frac{W_{M_{II}} - W_{1s}}{h} \ \ldots$$

Der uns interessierende Wert von $|u|$ ist der Maximalwert (s. Sommerfeld, l. c. S. 263), welcher dem Maximum der verschobenen Linien, d. h. den Comptonlinien zugeordnet ist. Wenn man die Comptonenergie mit E_l bezeichnet, hat man

$$2\pi |u| = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE_l}.$$

Der absolute Betrag der Energiewerte des K-Elektrons ist gegeben durch

$$|E_k| = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{Z^2}{a^2},$$

und man hat

$$\frac{4\pi^2 |u|^2 a^2}{Z^2} = \frac{E_l}{|E_k|}.$$

* Die Intensität der verschiedenen besprochenen Linien erhalten wir, wenn die berechneten Momente quadriert werden. Die Intensität der unverschobenen Linie, d. h. die der von der alten elektromagnetischen Theorie

vorgesehenen Linien, welche dem Sprung $K \to k$ entsprechen, ist gegeben durch*

$$\frac{1}{\left(1+\frac{E_l}{4|E_k|}\right)^4},$$

und folglich resultiert das Verhältnis I zwischen der Intensität der Ramanlinien und der nicht verschobenen im Falle, wo man ohne einen großen Fehler zu begehen, die Einheit mit $1+\frac{1}{Z}$ oder $1+\frac{2}{Z}$ usw. vertauschen kann, auf Grund der vorhergehenden Rechnungen, wenn wir die numerischen Faktoren, welche keinen höheren Wert haben, auslassen:

$$I \sim Z^{-3}\frac{\left(1+\frac{E_l}{4|E_k|}\right)^4}{\left(1+\frac{E_l}{|E_k|}\right)^4} \quad \text{für } \nu' = \nu - \nu_1 \quad h\nu_1 = W_K - W_{1s}.$$

$$I \sim Z^{-3}\frac{E_l}{|E_k|}\frac{\left|1+\frac{E_l}{4|E_k|}\right|^4}{\left[1+\frac{4E_l}{|E_k|}\right]^6} \quad \text{für } \nu' = \nu - \nu_2 \quad h\nu_2 = W_L - W_{1s}.$$

$$I \sim Z^{-3}\frac{E_l}{|E_k|}\frac{\left[1-\frac{E_l}{|E_k|}\right]^2\left[1+\frac{E_l}{4|E_k|}\right]^4}{\left[1+\frac{9E_l}{|E_k|}\right]^8} \quad \text{für } \nu' = \nu - \nu_3 \quad h\nu_3 = W_M - W_{1s}.$$

$$I = \sim Z^{-5}\frac{E_l}{|E_k|}\frac{\left[1+\frac{E_l}{4|E_k|}\right]^4}{\left[1+\frac{4E_l}{|E_k|}\right]^6} \quad \text{für } \nu' = \nu - \nu_4 \quad h\nu_4 = W_K - W_{2p}.$$

$$I = \sim Z^{-5}\frac{\left[1-\frac{4}{3}\frac{E_l}{|E_k|}\right]^2\left[1+\frac{E_l}{4|E_k|}\right]^4}{\left[1+\frac{4E_l}{|E_k|}\right]^8} \quad \text{für } \nu' = \nu - \nu_5 \quad h\nu_5 = W_L - W_{2p}.$$

Für einen bestimmten Wert des Verhältnisses $E_l/|E_k|$ verkleinert sich die Intensität dieses Ramaneffektes im Verhältnis zur Intensität des mit der gleichen Frequenz gestreuten Lichtes rasch mit dem Zunehmen der Atomnummer, aber in verschiedener Weise, je nach der Art des Endzustandes.

* A. Sommerfeld, l. c. S. 263.

Für einen bestimmten Wert der Atomnummer ist das Verhältnis der beiden Intensitäten, wenigstens bei der ersten Schätzung, fast gleichbleibend bei den Linien $K \rightarrow 1s$, aber in anderen Fällen ist es proportional dem oben beschriebenen Verhältnis.

Wir schließen also aus diesen theoretischen Überlegungen, daß der Ramaneffekt im Röntgengebiet unter folgenden Bedingungen zu finden ist: 1. Der bestrahlte Stoff muß Absorptionslinien im Röntgengebiet haben, 2. muß kleine Atomnummern haben, 3. die benutzten Strahlungen müssen Comptonsche Elektronen erregen, die kleine Rückstoßenergie im Verhältnis zur Bindungsenergie haben, 4. die Beobachtungsrichtung muß so sein, daß die Rückstoßenergie nicht zu groß ist.

Die statistische Mechanik Boltzmanns als Näherung der Wellenmechanik.

Von **Philipp Frank** und **Walter Glaser** in Prag.

(Eingegangen am 22. Februar 1930.)

Es wird gezeigt, daß die Größe $|\psi|^2\, dq_1 \ldots, dq_n$ der Wellenmechanik beim Grenzübergang zur klassischen Mechanik in die relative Verweilzeit eines quasiergodischen Systems n-ter Stufe übergeht, wie sie durch eine bekannte Formel von Boltzmann* gegeben ist.

Max Born hat für die Schrödingersche Wellenfunktion ψ die Deutung vorgeschlagen, $|\psi|^2\, dq_1 \ldots, dq_n$ solle als Funktion der Koordinaten betrachtet, die Wahrscheinlichkeit dafür bedeuten, daß sich das System in dem durch die Koordinaten $q_1, q_2, \ldots, q_n$ und das Volumenelement $dq_1\, dq_2 \ldots, dq_n$ definierten Zustandsgebiet befindet. Wenn diese Deutung zulässig sein soll, so muß dieser Ausdruck im Grenzfall der klassischen Mechanik in den Ausdruck übergehen, den Boltzmann für die relative Verweilzeit eines quasiergodischen Systems in einem Volumenelement des Phasenraumes berechnet hat.

Wir betrachten ein mechanisches System, dessen Zustand durch die Koordinaten $q_1, q_2, \ldots, q_n$ und die Impulse $p_1, p_2, \ldots, p_n$ festgelegt ist. Wir nehmen an, es sollen gerade m ($\leqq 2n-1$) eindeutige, zeitunabhängige Integrale existieren und die mit ihnen vereinbaren Zustände des Systems sollen ein endliches Volumen G des pq-Raumes erfüllen. Wir setzen weiter voraus, daß das System ein quasiergodisches sei, d. h. daß das System allen mit den vorhandenen m eindeutigen Integralen verträglichen Zuständen mit der Zeit beliebig nahe kommt. Jede Bahnkurve erfüllt also das genannte Volumen des pq-Raumes überall dicht. Wenn m eindeutige Integrale vorhanden sind, gibt es m unter den Veränderlichen, nach denen sich die Integrale auflösen lassen, so daß sie eindeutige oder endlich vieldeutige Funktionen der übrigen Variabeln werden. Um diese Auflösungen in symmetrischer Weise aufschreiben zu können, bezeichnen wir die Variabeln gleichmäßig mit $s_1, s_2, \ldots, s_{2n}$. Schreiben wir die Integrale selbst in der Form

$$F_j(s_1, s_2, \ldots, s_{2n}) = c_j \quad (j = 1, 2, \ldots, m), \tag{1}$$

* L. Boltzmann, Wien. Ber. **63**, 679—711, 1871. Wieder abgedruckt in L. Boltzmann, Wissenschaftliche Abhandlungen **1**, 259—287. Eine vereinfachte Herleitung der Formel für die mittlere Verweilzeit eines quasiergodischen Systems wird in der anschließenden Arbeit: Korrespondenzprinzip und Schrödingersche Wellenfunktion von W. Glaser gegeben.

so mögen die Auflösungen

$$s_k = f_k(s_1, s_2, \ldots, s_{2n-m}) \quad (k = 2n - m + 1 \ldots 2n) \tag{2}$$

sein. Da jede Bahnkurve voraussetzungsgemäß jedem durch ein Wertesystem $s_1, s_2, \ldots, s_{2n-m}$ gegebenen Zustand beliebig nahe kommt, können wir die Frage aufwerfen, wie groß die relative Verweilzeit in dem durch ein beliebiges Wertesystem gegebenen Zustandsgebiet $ds_1\, ds_2 \ldots, ds_{2n-m}$ ist, wobei natürlich dieses Gebiet dem Volumen G angehören muß. Boltzmann findet für diese Verweilzeit $d\tau$ den Ausdruck

$$d\tau = \frac{K\, ds_1 \ldots ds_{2n-m}}{\partial(F_1, F_2, \ldots F_m)}, \tag{3}$$
$$\partial(s_{2n-m+1} \cdots s_{2n})$$

wo der Nenner die Funktionaldeterminante der $F_1, F_2, \ldots, F_m$ nach denjenigen Variabeln $s_{2n-m+1} \cdots s_{2n}$ bedeutet, nach denen die Integrale eindeutig auflösbar sind und K so normiert ist, daß das Integral von $d\tau$ über G gleich 1 ist. In der statistischen Mechanik wird gewöhnlich unter einem quasiergodischen System der Spezialfall verstanden, in dem als einziges eindeutiges Integral das Energieintegral existiert. In diesem Falle geht die obige Formel in diejenige für die sogenannte mikrokanonische Verteilung über.

Um aber das der Wellenmechanik entsprechende klassische Problem zu formulieren, muß man den Fall zugrundelegen, daß gerade n eindeutige Integrale des mechanischen Systems existieren und die Variabeln, nach denen eindeutig aufgelöst werden kann, gerade die $p_1, p_2, \ldots, p_n$ sind. Die Gleichungen (1) und (2) lauten dann

$$F_j(q_1 \cdots q_n, p_1 \cdots p_n) = c_j, \quad j = 1, 2, \ldots, n, \tag{4}$$

$$p_k = f_k(q_1 \cdots q_n, c_1 \cdots c_n) \quad k = 1, 2, \ldots, n \tag{5}$$

das Zustandsgebiet G wird ein endliches Gebiet des q-Raumes und die relative Verweilzeit des Systems in einem Zustand zwischen $q_1, q_2, \ldots, q_n$ und $q_1 + dq_1, \ldots, q_n + dq_n$ ist nach (3)

$$d\tau = \frac{K\, dq_1 \ldots dq_n}{D}, \quad \text{wobei} \quad D = \begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial p_1} & \frac{\partial F_2}{\partial p_1} & \cdots & \frac{\partial F_n}{\partial p_1} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial F_1}{\partial p_n} & \frac{\partial F_2}{\partial p_n} & \cdots & \frac{\partial F_n}{\partial p_n} \end{vmatrix}. \tag{6}$$

ist.

Das durch die n einzigen eindeutigen Integrale (4) bestimmte Gebiet des q-Raumes kann aber nur dann von jeder Bahnkurve, die mit diesen Integralen verträglich ist, überall dicht erfüllt werden, wenn die n Funk-

tionen $F_1, F_2, \ldots, F_n$ ein Involutionssystem bilden, d. h. ihre Poissonschen Klammern verschwinden*, also

$$(F_i, F_j) = 0, \quad (i, j = 1 \ldots n) \tag{7}$$

woraus folgt**, daß die in den Gleichungen (5) vorkommenden Funktionen den Bedingungen

$$\frac{\partial f_k}{\partial q_i} - \frac{\partial f_i}{\partial q_k} = 0 \quad i, k = 1, 2, \ldots n \tag{8}$$

genügen. Infolgedessen ist der Ausdruck

$$\sum_{k=1}^{n} p_k \, d\, q_k,$$

wenn die Funktionen p_k aus (6) entnommen werden, ein vollständiges Differential und es existiert eine Funktion $S(q_1 \ldots q_n, c_1 \ldots c_n)$, die Wirkungsfunktion des Problems, so daß

$$p_k(q_1 \ldots q_n, c_1 \ldots c_n) = \frac{\partial S}{\partial q_k} \quad k = 1, 2 \ldots n \tag{9}$$

ist. Führt man die Ausdrücke (9) in die Gleichungen (4) ein, so werden sie Identitäten in den c_j. Durch Differentiation nach den c_i erhält man daher, da diese Größen auf der linken Seite nur in den p_j vorkommen:

$$\sum_{j=1}^{n} \frac{\partial F_k}{\partial p_j} \frac{\partial^2 S}{\partial q_j \partial c_i} = \delta_{ki} \quad i, k = 1, 2 \ldots n, \tag{10}$$

wobei $\delta_{ki} = 1$ (für $k = i$) und $\delta_{ki} = 0$ (für $k \neq i$) ist. Daraus folgt nach dem Multiplikationssatz für Determinanten

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial p_1} & \frac{\partial F_2}{\partial p_1} & \cdots & \frac{\partial F_n}{\partial p_1} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial F_1}{\partial p_n} & \frac{\partial F_2}{\partial p_n} & \cdots & \frac{\partial F_n}{\partial p_n} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial q_1 \partial c_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial q_1 \partial c_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial q_1 \partial c_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 S}{\partial q_n \partial c_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial q_n \partial c_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial q_n \partial c_n} \end{vmatrix} = 1. \tag{11}$$

Also kann die Verweilzeit auch in der Gestalt

$$d\bar{\tau} = K \Delta \, dq_1 \ldots dq_n \tag{12}$$

---

* Vgl. A. Einstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 82ff., 1917; Ph. Frank, Phys. ZS. **30**, 227, 1929.

** Siehe etwa „Die Differential- und Integralgleichungen der Physik." Herausgegeben von Ph. Frank und R. v. Mises **2**, 19.

geschrieben werden, wobei

$$\Delta(q_1 \cdots q_n, c_1 \cdots c_n) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial q_1 \partial c_1} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial q_1 \partial c_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 S}{\partial q_n \partial c_1} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial q_n \partial c_n} \end{vmatrix} \tag{13}$$

gesetzt ist.

Wenn die statistische Deutung der Schrödingerschen Wellenfunktion ψ berechtigt ist, muß beim Grenzübergang zur klassischen Mechanik $|\psi|^2\, dq_1 \ldots, dq_n$ mit (12) für $d\tau$ übereinstimmen. Wir setzen eine Näherungslösung der Schrödingerschen Wellengleichung (für kleine h) in der Form

$$\psi = A e^{\frac{2\pi i}{h} S} \tag{14}$$

an, wo S die Wirkungsfunktion des entsprechenden klassischen Problems ist, A eine reelle Ortsfunktion und die c_j so bestimmt werden, daß ψ im ganzen q-Raume eine eindeutige, endliche und stetige Ortsfunktion darstellt*. Dann muß $|\psi|^2 = A^2$ mit Δ aus Gleichung (12) übereinstimmen. Es muß also eine Näherungslösung der Wellengleichung von der Gestalt

$$\psi = \sqrt{\Delta}\, e^{\frac{2\pi i}{h} S} \tag{15}$$

existieren. Das Vorhandensein einer solchen Näherungslösung wurde von J. H. van Vleck** mit Hilfe des Operatorenkalküls bewiesen. Es läßt sich aber in sehr durchsichtiger Weise im Anschluß an die Brillouin-Wentzelsche Methode zur Auflösung der Wellengleichung direkt die Tatsache erkennen, daß die Boltzmannsche relative Verweilzeit eine angenäherte Lösung der Schrödingerschen Wellengleichung ist***.

Trotz der Tatsache, daß die statistische Deutung der Wellenmechanik im Grenzfall zur altbekannten statistischen Mechanik der quasiergodischen Systeme führt, wäre es immerhin möglich, daß im Falle, wo die klassische Mechanik keine angenäherte Lösung des Problems liefert (z. B. für das Verhalten des Elektrons im Wasserstoffatom) das $|\psi|^2$ nicht als Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt eines Teilchens gedeutet werden könnte, sondern daß dort der Begriff des punktförmigen Teilchens seine Bedeutung verliert.

Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität.

* Vgl. etwa L. Brillouin, Journ. d. phys. **7**, 353, 1926; G. Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518, 1926.

** J. H. van Vleck, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 178, 1928.

*** Vgl. die anschließende Arbeit von W. Glaser, Korrespondenzprinzip und Schrödingersche Wellenfunktion.

Korrespondenzprinzip und Schrödingersche Wellenfunktion.

Von **Walter Glaser** in Prag.

(Eingegangen am 22. Februar 1930.)

Die statistische Deutung der Schrödingerschen Wellenfunktion wird in ihrer Beziehung zum Korrespondenzprinzip untersucht, indem gezeigt wird, daß die Boltzmannsche Formel für die mittlere Verweilzeit eines mechanischen Systems in einer bestimmten Phase eine Näherungslösung der Schrödingerschen Wellengleichung darstellt. Die Boltzmannsche Formel wird auf vereinfachte Art hergeleitet. Es ergibt sich, daß die Differentialgleichung, welche die Boltzmannsche Systemwahrscheinlichkeit definiert und die Erhaltung der Systemanzahl ausdrückt, identisch wird mit derjenigen für die erste Näherung der Wellengleichung, welche nach der Methode von Wentzel-Brillouin berechnet wird.

In der vorhergehenden Arbeit* wurde mit Verwendung einer Näherungslösung der Wellengleichung von van Vleck bewiesen, daß die Statistik der quasiergodischen Systeme in der Quantenstatistik als Grenzfall enthalten ist. Es wird vielleicht nicht ohne Interesse sein, zu zeigen, wie man auf direktem Wege beweisen kann, daß die klassische Formel von Boltzmann für die mittlere Verweilzeit eines mechanischen Systems eine Näherungslösung der Wellenmechanik ist. Bevor dies geschieht, möge noch eine vereinfachte Herleitung der Boltzmannschen Formel gegeben werden.

In einer Gesamtheit von N mechanischen Systemen sei der Zustand eines jeden durch ein bestimmtes Wertesystem der Variablen $x_1, x_2, \ldots, x_n$ festgelegt. Der „Bewegungsverlauf" aller dieser Systeme werde durch das gleiche System von Differentialgleichungen erster Ordnung beschrieben:

$$\frac{dx_1}{dt} = X_1(x_1 \ldots x_n) \cdots \frac{dx_n}{dt} = X_n(x_1 \ldots x_n). \tag{1}$$

Alle betrachteten Systeme stimmen also in ihrem Bewegungsverlauf überein, sie befinden sich zu einer bestimmten Zeit nur in verschiedenen Bewegungsphasen $x_1 \ldots x_n$, und wir können daher die Frage aufwerfen, wie viele der Systeme gerade die bestimmte Phase $x_1, x_2, \ldots, x_n$ besitzen. Das System (1) stellt für jeden Systemzustand $x_1 \ldots x_n$ seine auf das Zeit-

* Vgl. die vorstehende Arbeit von Ph. Frank und W. Glaser.

element dt bezogene infinitesimale Zustandsänderung dar. Die ihr entsprechenden endlichen Gleichungen

$$x_1 = x_1(t, x_1^0 \ldots x_n^0) \ldots \quad x_n = x_n(t, x_1^0 \ldots x_n^0), \tag{2}$$

die „Bahnkurven" des mechanischen Systems, geben für jeden beliebigen Anfangszustand $x_1^0, x_2^0, \ldots, x_n^0$ zur Zeit $t = 0$ den Endzustand an, in den er nach der Zeit t übergeht. Sie sind die von den infinitesimalen Transformationen (1) erzeugten endlichen Transformationen. Das System der Gleichungen (1) kann im besonderen mit dem kanonischen System von Hamilton übereinstimmen. In diesem Falle genügen die Funktionen $x_1, x_2, \ldots, x_n$ der Differentialgleichung

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial X_i}{\partial x_i} = 0, \tag{3}$$

welche aussagt, daß die Divergenz der rechten Seite von (1) verschwindet. Im allgemeinen Falle tritt an die Stelle von Gleichung (3) eine Gleichung der Form

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial(\mu X_i)}{\partial x_i} = 0, \tag{4}$$

durch die eine Funktion μ, ein sogenannter Jacobischer Multiplikator des Systems (1) definiert wird. Im Gegensatz zu Boltzmann, der sich in seiner Ableitung auf Systeme der Divergenz Null beschränkt, wollen wir die Gültigkeit der Gleichung (3) für das Folgende nicht voraussetzen, so daß die hergeleitete Formel für die mittlere Verweilzeit auch noch richtig bleibt, wenn das mechanische Problem kein kinetisches Potential besitzt, also nicht in die kanonische Gestalt gebracht werden kann.

Das System besitze m und nur $m\,(\leqq 2n-1)$ zeitfreie, endlich-vieldeutige Integrale

$$f_1(x_1 \ldots x_n) = c_1, \ \ldots, \ f_m(x_1 \ldots x_n) = c_m; \tag{5}$$

die weiteren $n-m-1$ Integrale setzen wir als unendlich vieldeutig voraus, so daß sie keine weitere Einschränkung für die möglichen Variationen der Veränderlichen $x_1, x_2, \ldots, x_n$ bedeuten. Durch das Gleichungssystem (5) sind m der Variablen etwa $x_1, x_2, \ldots, x_m$ als endlich-vieldeutige Funktionen der übrigen $n-m$ bestimmt $(x_{m+1} \ldots x_n)$. Diese setzen wir als voneinander unabhängig voraus, nehmen also gemäß der sogenannten Quasiergodenhypothese an, daß jede Bahnkurve allen Punkten der durch (5) definierten $n-m$-dimensionalen Mannigfaltigkeit mit der Zeit beliebig nahe kommt.

Unsere Aufgabe ist nun, die Zahl dZ derjenigen unter den N mechanischen Systemen zu bestimmen, deren Phasen zwischen $x_{m+1}, x_{m+2}, \ldots, x_n$ und $x_{m+1} + dx_{m+1} \ldots x_n + dx_n$ liegen. Wird diese Zahl mit

$$dZ = \pi(x_{m+1} \ldots x_n) dx_{m+1} \ldots dx_n \tag{6}$$

bezeichnet, so besteht unser Problem darin, die Funktion $\pi(x_{m+1} \ldots x_n)$ zu ermitteln. Nach dem Zeitelement dt geht die Phase $x_{m+1}, x_{m+2}, \ldots, x_n$ dieser Systeme gemäß unseren infinitesimalen Transformationen (1) über in die neue Phase $x_{m+1} + X_{m+1}dt$, $x_{m+2} + X_{m+2}dt \ldots x_n + X_n dt$, und alle Systeme, die in der Phase $x_{m+1}, x_{m+2}, \ldots, x_n$ waren, befinden sich nach der Zeit dt in der Phase $x'_{m+1} = x_{m+1} + X_{m+1}dt \ldots$ Es besteht somit folgende Gleichung:

$$\pi(x_{m+1} \ldots x_n) dx_{m+1} \ldots dx_n = \pi(x'_{m+1} \ldots x'_n) dx'_{m+1} \ldots dx'_n. \tag{7}$$

Da der Ausdruck (7) invariant ist gegenüber den infinitesimalen Transformationen (1), ist er auch eine Invariante gegenüber den durch (1) erzeugten endlichen Transformationen (2), die ja aus (1) durch unendlich oftmalige Wiederholung hervorgehen. Daraus folgt, daß in Gleichung (7) $x'_{m+1}, x'_{m+2}, \ldots, x'_n$ irgendein Wertsystem bedeutet, das aus dem Wertsystem $x_{m+1} \ldots x_n$ vermöge der Bewegungsgleichungen hervorgeht. Die Eigenschaft (7) ist für die Funktion $\pi(x_{m+1} \ldots x_n)$ charakteristisch und genügt daher zu ihrer Bestimmung. Um diese durchzuführen, wollen wir zuerst das zu (7) analoge Problem für eine Funktion $\varrho(x_1 \ldots x_n)$ aller Variablen lösen. Wir berechnen deshalb die zeitliche Ableitung von $\varrho dx_1 dx_2 \ldots dx_n$ entsprechend den Gleichungen (1), oder genauer ausgedrückt, wir berechnen die infinitesimale Transformation, welche $\varrho dx_1 dx_2 \ldots dx_n$ erleidet*, wenn man die Variablen $x_1 \ldots x_n$ den infinitesimalen Transformationen (1) unterwirft. Man erhält so

$$\frac{d}{dt}(\varrho\, dx_1 \ldots dx_n) = \frac{d\varrho}{dt} \cdot dx_1 \ldots dx_n + \varrho \frac{d}{dt}(dx_1 \ldots dx_n). \tag{8}$$

Während der Zeit dt gehen nun die Variablen $x_1 \ldots x_n$ entsprechend (1) über in

$$x'_1 = x_1 + X_1 dt, \; x'_2 = x_2 + X_2 dt \ldots \; x'_n = x_n + X_n dt. \tag{9}$$

Die Änderung von $dx_1 dx_2 \ldots dx_n$ berechnet sich daher aus

$$\begin{aligned} dx_1 dx_2 \ldots dx_n + d(dx_1 \ldots dx_n) &= dx'_1 dx'_2 \ldots dx'_n \\ &= \frac{\partial(x'_1 x'_2 \ldots x'_n)}{\partial(x_1 x_2 \ldots x_n)} dx_1 dx_2 \ldots dx_n. \end{aligned} \tag{10}$$

* Vgl. H. Poincaré, Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste. Tom. **3**, 41ff.

Die Funktionaldeterminante lautet ausgeschrieben nach (9):

$$\frac{\partial (x_1 + X_1 dt,\ x_2 + X_2 dt, \ldots, x_n + X_n dt)}{\partial (x_1,\ x_2 \ldots x_n)}.$$

In ihr liefert nur das Hauptglied

$$\left(1 + \frac{\partial X_1}{\partial x_1} dt\right)\left(1 + \frac{\partial X_2}{\partial x_2} dt\right) \ldots \left(1 + \frac{\partial X_n}{\partial x_n} dt\right)$$

Beiträge, die in dt von nullter und erster Ordnung sind. Man erhält somit für die Funktionaldeterminante $\frac{\partial (x_1', x_2', \ldots, x_n')}{\partial (x_1, x_2, \ldots, x_n)}$ den Ausdruck

$$1 + dt \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial X_i}{\partial x_i},$$

und die Änderung von $dx_1\, dx_2 \ldots dx_n$ wird nach (10)

$$\frac{d}{dt}(dx_1 \ldots dx_n) = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial X_i}{\partial x_i}$$

dieser Wert in (8) eingeführt, ergibt schließlich für die gesuchte infinitesimale Transformation von $\varrho dx_1\, dx_2 \ldots dx_n$ die Formel

$$\frac{d}{dt}(\varrho\, dx_1\, dx_2 \ldots dx_n) = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial (\varrho X_i)}{\partial x_i}. \tag{11}$$

Ist ϱ insbesondere ein Jacobischer Multiplikator μ, so folgt nach (4)

$$d(\mu dx_1\, dx_2 \ldots dx_n) = 0$$

oder

$$\mu(x_1 \ldots x_n) dx_1 \ldots dx_n = \mu(x_1' \ldots x_n') dx_1' \ldots dx_n', \tag{12}$$

wobei wieder das Wertsystem $x_1', x_2', \ldots, x_n'$ einen Zustand bedeutet, der vermöge der Bewegungsgleichungen aus $x_1, x_2, \ldots, x_n$ hervorgeht.

In (9) führen wir nun dadurch neue Koordinaten $y_1, y_2, \ldots, y_n$ ein, daß wir die m Integralhyperflächen (5) zu Koordinatenhyperflächen machen. Die Transformationsgleichungen für die Koordinaten lauten dann

$$\begin{gathered} f_1 = c_1 = y_1,\ f_2 = c_2 = y_2 \ldots f_m = c_m = y_m, \\ x_{m+1} = y_{m+1} \ldots x_n = y_n, \end{gathered} \tag{13}$$

und in (12) erhält man

$$\begin{aligned} &\mu(x_1 x_2 \ldots x_n) \frac{\partial (x_1, \ldots, x_n)}{\partial (y_1, \ldots, y_n)} dy_1 \ldots dy_m \cdot dy_{m+1} \ldots dy_n \\ &= \frac{\mu}{\dfrac{\partial (f_1, f_2, \ldots, f_m)}{\partial (x_1, x_2, \ldots, x_m)}} dc_1\, dc_2 \ldots dc_m\, dx_{m+1} \ldots dx_n. \end{aligned}$$

In μ und in der Funktionaldeterminante sind natürlich die Variablen $x_1, x_2, \ldots, x_m$ entsprechend den Transformationsgleichungen (13) durch die Veränderlichen $y_1 = c_1 \ldots y_m = c_m$ zu ersetzen. Setzt man zur Abkürzung

$$D = \frac{\partial (f_1, f_2, \ldots, f_m)}{\partial (x_1, x_2, \ldots, x_m)}, \tag{14}$$

so ergibt Gleichung (12)

$$\frac{\mu}{D} dc_1 dc_2 \ldots dc_m dx_{m+1} \ldots dx_n = \frac{\mu'}{D'} dc_1 dc_2 \ldots dc_m \cdot dx'_{m+1} \ldots dx'_n,$$

und der Vergleich mit Gleichung (7) zeigt, daß die gesuchte Funktion π durch

$$\pi (x_{m+1} \ldots x_n) = \frac{\mu}{D}, \quad D = \frac{\partial (f_1, \ldots, f_m)}{\partial (x_1, \ldots, x_m)} \tag{15}$$

gegeben ist. Die Zahl dZ der Systeme in der Phase $x_{m+1} \ldots x_n$ ist also

$$dZ = \frac{\mu \, dx_{m+1} \ldots dx_n}{D}. \tag{16}$$

In Formel (16) sind μ und D mit Rücksicht auf die Integrale (5) als Funktionen von $x_{m+1} \ldots x_n$ aufzufassen. Entsprechend ihrer Bedeutung als Wahrscheinlichkeitsdichte setzen wir von der Funktion π voraus, daß die Auflösungen von $\pi (x_{m+1} \ldots x_n) = c$ nach irgendeiner der Variablen endlich-vieldeutige Funktionen der übrigen werden. Nun folgt aus (7), daß der Quotient zweier Wahrscheinlichkeitsdichten π und π_1 ein Integral der Bewegungsgleichungen ist. Nach unserer oben gemachten Voraussetzung über die Auflösbarkeit der Gleichungen $\pi = c$ wäre somit $\pi/\pi_1 = \varphi (x_{m+1} \ldots x_n) = c$ ein zu den Integralen (5) hinzutretendes weiteres eindeutiges Integral. Da wir jedoch die Existens von nur gerade m derartigen Integralen voraussetzen, folgt, daß sich die Funktion $\varphi (x_{m+1} \ldots x_n)$ auf eine Konstante K reduzieren muß, die Wahrscheinlichkeitsdichten π und π_1 sich somit nur um einen konstanten Faktor K unterscheiden können. Jede Lösung des Problems unterscheidet sich also von der gefundenen π nur durch eine multiplikative Konstante. Diese in (16) auftretende willkürliche Konstante wird in der klassischen Statistik gewöhnlich dadurch eindeutig festgelegt, daß man das über alle mit den Integralen (5) verträglichen Zustände erstreckte Integral von dZ gleich der Anzahl der vorhandenen Systeme setzt.

Verschwindet die Divergenz des Differentialsystems (1), so ist μ konstant, und man erhält die Formel von Boltzmann:

$$dZ = \frac{C \, dx_{m+1} \ldots dx_n}{D}. \tag{17}$$

Die etwas allgemeinere Formel (16) kann aus dem Ausdruck (17) übrigens auch aus der Tatsache* hergeleitet werden, daß sich jedes Differentialsystem mit beliebigem Jacobischen Multiplikator μ auf unendlich viele Arten in ein solches der Divergenz Null transformieren läßt, wenn man nur die Funktionaldeterminante der Transformationsgleichungen gleich dem Multiplikator μ setzt. Betrachtet man statt einer Raumgesamtheit von mechanischen Systemen die Zeitgesamtheit eines einzigen, so stellt Formel (16) bzw. (17) die Verweilzeit in der Phase $x_{m+1} \dots x_n$ dar. Im folgenden werden wir besonders den Fall zu betrachten haben, daß gerade n Integrale des mechanischen Systems existieren:

$$f_1(p_1 \dots p_n, q_1 \dots q_n) = c_1 \dots f_n(p_1 \dots p_2, q_1 \dots q_n) = c_n, \qquad (18)$$

aus denen sich die p_k als endlich-vieldeutige Funktionen der q_k bestimmen. Die Wahrscheinlichkeit $d\omega(q_1 \dots q_n) = dZ/N$ dafür, daß sich der Phasenpunkt im Volumenelement $dq_1 \dots dq_n$ des q-Raumes befindet, ist dann gegeben durch die Formel

$$d\omega(q_1 \dots q_n) = \frac{k\, dq_1 \dots dq_n}{D} \quad D = \frac{\partial(f_1, f_2, \dots, f_n)}{\partial(p_1, p_2, \dots, p_n)}. \qquad (19)$$

Die Auflösungen der Gleichungen (18)

$$p_1 = \varphi_1(q_1 \dots q_n, c_1 \dots c_n) \dots p_n = \varphi_n(q_1 \dots q_n, c_1 \dots c_n) \qquad (20)$$

nach den p_k ordnen jedem Punkte des q-Raumes in endlich vieldeutiger Weise einen p-Wert zu. Man sagt, die Gleichungen (20) definieren im Raume der Variablen q ein p-Feld. Wird nun vorausgesetzt, daß jede Bahnkurve allen Punkten des q-Raumes mit der Zeit beliebig nahe kommt (Quasiergodenhypothese), so kann man zeigen**, daß dann dieses p-Feld im besonderen ein Gradientfeld eines bestimmten Potentials S_0 ist. Man hat also die Gleichungen

$$p_1 = \frac{\partial S_0}{\partial q_1} \dots p_n = \frac{\partial S_0}{\partial q_n}, \qquad (21)$$

und das Potential S_0, das nichts anderes als die klassische Wirkungsfunktion S ist, wird durch Integration des totalen Differentials

$$dS_0 = \sum_{k=1}^{n} \varphi_k\, dq_k \qquad (22)$$

---

* H. Geppert, Math. Ann. **102**, 230, 231, 1929.

** A. Einstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 82ff., 1917; Ph. Frank, Phys. ZS. **30**, 227, 1929.

gefunden. Ist $T = \frac{1}{2}\sum_{i,k}^{n} g_{ik}\dot{q}_i\dot{q}_k$ die kinetische Energie unseres mechanischen Problems, so sind bekanntlich die p_k durch die Gleichungen

$$p_k = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} = \sum_{1=1}^{n} g_{ki}\dot{q}_i \qquad (k = 1\,2 \ldots n) \tag{23}$$

definiert, und sie stellen somit die entsprechend dem Fundamentaltensor g_{ik} zu den $\dot{q}_k$ gehörigen kovarianten Komponenten dar. Umgekehrt sind die Komponenten der Geschwindigkeit $\dot{q}_i$ die kontravarianten Komponenten von p_k. Ist g^{ik} das durch die Determinante $g = \|g_{ik}\|$ geteilte algebraische Komplement von g_{ik} in g, so kann man daher das p-Feld auf Grund folgender Gleichungen

$$\dot{q}_k = \sum_{1=1}^{n} g^{ki}p_i \qquad (k = 1\,2 \ldots n) \tag{24}$$

auf das Geschwindigkeitsfeld umrechnen. Da Formel (11) allgemeine Gültigkeit hat, wenn nur auf der rechten Seite die Funktionen X_i die Komponenten des Geschwindigkeitsfeldes bedeuten, kann man mit Hilfe der Formeln (7), (11), (21) und (24) für die Boltzmannsche Wahrscheinlichkeitsdichte π folgende Differentialgleichung hinschreiben:

$$\sum_{i,k}^{n} \frac{\partial}{\partial q_k}\left(\pi\, g^{ki}\frac{\partial S_0}{\partial q_i}\right) = 0. \tag{25}$$

Sie ist natürlich mit Gleichung (7) vollkommen äquivalent und besagt nur, daß die Zahl der mechanischen Systeme in unserer stationären Raumgesamtheit erhalten bleibt.

Gemäß der Wellenmechanik wird die Wahrscheinlichkeit einer gewissen Phasenverteilung in einer Gesamtheit von mechanischen Systemen mit n Freiheitsgraden auf folgende Art bestimmt: Ist $V_{(q_1 \ldots q_n)}$ die potentielle, T die kinetische Energie, so definiert man im Raume der generalisierten Koordinaten $q_1, q_2, \ldots, q_n$ durch das Linienelement

$$ds^2 = 2\,T\,dt^2 = \sum_{ik}^{n} g_{ik}\,dq_i\,dq_k \tag{26}$$

eine Riemannsche Metrik und löst die Differentialgleichung

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - V)\psi = 0 \tag{27}$$

unter den bekannten Randbedingungen. Die vorkommenden Operationen grad und div sind natürlich entsprechend der durch (26) definierten Metrik zu verstehen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, ein beliebiges aus der Gesamtheit

herausgegriffenes System in der Phase $q_1, q_2, \ldots, q_n$ anzutreffen, ist dann gegeben durch die Formel

$$d\omega(q_1 \ldots q_n) = |\psi|^2 \sqrt{g}\, dq_1 \ldots dq_n, \tag{28}$$

wo g wie früher die Determinante mit den Elementen g_{ik} bedeutet, $\sqrt{g}\, dq_1 \ldots dq_n$ also das Volumenelement in unserem Riemannschen Raume darstellt. Indem wir nun die durch (27) und (28) definierte quantenmechanische Wahrscheinlichkeit unter der Voraussetzung berechnen, daß h eine unendlich kleine Größe ist, deren zweite und höhere Potenzen gegenüber der ersten vernachlässigt werden können, wird sich zeigen, daß dieser Näherungswert mit dem klassischen Ausdruck (19) von Boltzmann übereinstimmt.

In Gleichung (27) ersetzen wir ψ gemäß der Gleichung

$$\psi = e^{\frac{2\pi i}{h} S} \tag{29}$$

durch S und erhalten wegen

$$\operatorname{grad} \psi = \frac{2\pi i}{h} \psi \operatorname{grad} S$$

und

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \psi = \frac{2\pi i}{h} \psi \operatorname{div} \operatorname{grad} S - \frac{4\pi^2}{h^2} \psi \operatorname{grad}^2 S$$

für S die Differentialgleichung

$$\tfrac{1}{2} \operatorname{grad}^2 S + V - E = -\frac{h}{4\pi i} \operatorname{div} \operatorname{grad} S. \tag{30}$$

Setzen wir S nach dem Vorgang von Brillouin* und Wentzel* als eine Potenzreihe

$$S = S_0 + hS_1 + h^2 S_2 + \cdots \tag{31}$$

in h an, so ergibt (30) unmittelbar, wenn wir nur die Glieder von nullter und erster Ordnung in h beibehalten:

$$\tfrac{1}{2} \operatorname{grad}^2 S_0 + V - E + h\left(\operatorname{grad} S_0 \cdot \operatorname{grad} S_1 + \frac{1}{4\pi i} \operatorname{div} \operatorname{grad} S_0\right) + \cdots = 0. \tag{32}$$

Die nullte Näherung bestimmt sich somit aus der Gleichung

$$\tfrac{1}{2} \operatorname{grad}^2 S_0 + V = E, \tag{33}$$

die erste aus

$$\operatorname{grad} S_0 \cdot \operatorname{grad} S_1 + \frac{1}{4\pi i} \operatorname{div} \operatorname{grad} S_0 = 0. \tag{34}$$

---

* L. Brillouin, Journ. d. phys. **7**, 335, 1926; G. Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518, 1926.

Da (33) mit der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung identisch ist, folgt, daß in (31) S_0 die Wirkungsfunktion der klassischen Mechanik bedeutet. Wir nehmen an, von (33) sei ein vollständiges Integral $S_0(q_1 \dots q_n, c_1 \dots c_n)$ gefunden, das mechanische Problem somit gelöst. Denn nach dem Satz von Jacobi sind ja dann die Bahnkurven durch das Gleichungssystem

$$p_k = \frac{\partial S_0}{\partial q_k}, \quad \beta_k = \frac{\partial S_0}{\partial c_k} \qquad (k = 1\,2 \dots n) \tag{35}$$

bestimmt. In (34) führen wir nun statt S_1 die neue Veränderliche A ein, die mit S_1 durch folgende Gleichung verknüpft ist:

$$A = e^{2\pi i S_1} \qquad S_1 = \frac{1}{2\pi i} \lg A. \tag{36}$$

Die gesuchte Näherungslösung ist dann durch den Ausdruck

$$\psi = A e^{\frac{2\pi i}{h} S_0} \tag{37}$$

gegeben. (34) erhält so die Gestalt

$$2 \operatorname{grad} S_0 \cdot \operatorname{grad} A + A \operatorname{div} \operatorname{grad} S_0 = 0,$$

wofür sich nach beiderseitiger Multiplikation mit A auch schreiben läßt

$$\operatorname{div} (A^2 \operatorname{grad} S_0) = 0. \tag{38}$$

Setzt man noch

$$\sigma = A^2, \tag{39}$$

so lautet Formel (38) explizit ausgeschrieben

$$\sum_{i,k=1}^{n} \frac{\partial}{\partial q_k} \left(\sqrt{g}\, \sigma\, g^{ik} \frac{\partial S_0}{\partial q_i} \right) = 0. \tag{40}$$

Aus ihr ersieht man, daß die Differentialgleichung für $\sigma \sqrt{g}$ übereinstimmt mit derjenigen für die Boltzmannsche Wahrscheinlichkeitsdichte π, welche in Formel (25) gegeben ist.

Statt Gleichung (40) kann man wegen (11) auch schreiben:

$$\sigma \sqrt{g}\, dq_1\, dq_2 \dots dq_n = \sigma' \sqrt{g'}\, dq_1' \dots dq_n'. \tag{41}$$

Diese Beziehung zeigt, daß $\sigma \sqrt{g}$ eine Lösung des Problems (7) bildet und sich somit nach einer früheren Bemerkung von π nur durch eine multiplikative Konstante unterscheiden kann. Die gesuchte Funktion $\sigma = A^2$ ist also durch die Formel

$$\sigma = A^2 = \frac{K}{\sqrt{g}} \frac{1}{D} \tag{42}$$

gegeben. Hieraus folgt nach (37) für die gewünschte Näherungslösung der Schrödingerschen Wellengleichung schließlich der Ausdruck

$$\psi = g^{-1/4} \frac{C}{\sqrt{D}} e^{\frac{2\pi i}{h} S_0}. \tag{43}$$

Die in ihm auftretenden n willkürlichen Konstanten $c_1, c_2, \ldots, c_n$ sind durch die Forderung der Eindeutigkeit für die Funktion ψ festzulegen. Schreibt man ψ in der Form (29), so sind dann die Integrationskonstanten durch die n Gleichungen

$$\oint \frac{\partial S}{\partial q_k} dq_k = n_k h \qquad (k = 1, 2 \ldots n) \tag{44}$$

im allgemeinen bestimmt*. Die Integrale (44) sind dabei genau so wie die Sommerfeldschen Phasenintegrale zwischen den Librationsgrenzen einer jeden Variablen q_k zu erstrecken. Die diskontinuierliche, durch n ganze Zahlen (Quantenzahlen) festgelegte Schar von Funktionen ψ, die man so erhält, sind die Eigenfunktionen des quantenmechanischen Problems. In unserem Falle jedoch, in dem wir h als unendlich kleine Größe betrachten, können wir die rechten Seiten von (44) auch als kontinuierlich veränderlich auffassen, deren Änderung jedesmal durch das „Differential" h gegeben ist. Der Unterschied zwischen den durch die Gleichungen (44) definierten Eigenfunktionen und der kontinuierlichen Schar von Lösungen mit den Integrationskonstanten $c_1 \ldots c_n$ verschwindet so in diesem Grenzfall.

Nach (28) und (43) ergibt sich für die angenäherte quantenmechanische Systemwahrscheinlichkeit

$$d\omega(q_1 \ldots q_n) = \sigma \sqrt{g}\, dq_1 \ldots dq_n = \frac{K dq_1 \ldots dq_n}{D}, \; D = \frac{\partial(f_1, \ldots, f_n)}{\partial(p_1, \ldots, p_n)}, \tag{45}$$

eine Formel also, die mit dem Boltzmannschen Ausdruck (19) übereinstimmt. Wegen (21) kann man den reziproken Wert der Determinante D auch in die Gestalt

$$\frac{1}{D} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S_0}{\partial q_1 \partial c_1} \cdots \frac{\partial^2 S_0}{\partial q_1 \partial c_n} \\ \frac{\partial^2 S_0}{\partial q_n \partial c_1} \cdots \frac{\partial^2 S_0}{\partial q_n \partial c_n} \end{vmatrix} \tag{46}$$

setzen**. Schreibt man für diese Determinante zur Abkürzung Δ, so erhält unsere Näherungslösung für die Wellengleichung die Gestalt

$$\psi = g^{-1/4} C \sqrt{\Delta}\, e^{\frac{2\pi i}{h} S_0}, \tag{47}$$

* L. Brillouin, l. c.; G. Wentzel, l. c.
** Vgl. Ph. Frank und W. Glaser, l. c.

die mit der von van Vleck* angegebenen übereinstimmt. Gleichung (47) stellt eine Welle dar, deren Wellenflächen im Sinne des Huyghenschen Prinzips die Flächen $S_0 = \text{const}$ sind, und deren Intensität durch $A^2 = \sigma = \frac{C}{\sqrt{g}} \Delta$ gegeben ist. In statistischer Deutung hat man es mit einem Teilchenschwarm zu tun, dessen Teilchendichte $\sigma = A^2$ ist und die dem Erhaltungssatz (40) genügt**. Die Bahnkurven aller dieser Teilchen, von denen jedes ein bestimmtes mechanisches System der statistischen Gesamtheit in unserem Riemannschen Raume abbildet, stehen im Sinne der Metrik (26) normal auf den Flächen $S_0 = \text{const}$.

Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität.

---

* J. H. van Vleck, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 178, 1928. Bei diesem Autor fehlt allerdings der Faktor $g^{-1/4}$ vor der Determinante.

** Siehe A. Sommerfeld in „Die Differential- und Integralgleichungen der Physik". Herausgegeben von Ph. Frank und R. v. Mises, Bd. II, S. 487.

Zur Theorie der Kopplungsverbreiterung von Spektrallinien.

Von **Lucy Schütz-Mensing** in München.

(Eingegangen am 22. Februar 1930.)

Es wird gezeigt, daß die Kopplungsverbreiterung bei Berücksichtigung der Wechselwirkung vieler Atome, wie sie klassisch von Holtsmark, wellenmechanisch von Frenkel berechnet wurde, bei genauerer Durchführung direkt proportional mit der Dichte wird und nicht mit der Wurzel aus der Dichte, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis für nur je zwei sich störende Atome, wie es von der Verfasserin früher erhalten wurde.

Die Linienverbreiterung infolge starker Kopplung gleichartiger Atome wurde theoretisch auf zwei Weisen behandelt: Von Holtsmark* wurde die mittlere Verstimmung der Eigenfrequenz eines Systems gleicher Oszillatoren berechnet, die infolge Kopplung sämtlicher Oszillatoren auftritt. Die Verfasserin** berechnete die mittlere Frequenzänderung für zwei Atome im gleichen Quantenzustand, für die nach der alten Quantentheorie infolge „uneigentlicher Entartung" die Wechselwirkung besonders groß sein sollte. Meine Theorie ergab Proportionalität der Linienbreite mit der Dampfdichte, wobei allerdings nach der neuen Quantentheorie der Faktor für höhere Serienglieder wesentlich anders wird. Holtsmark*** dagegen erklärt als wichtigstes Resultat seiner Rechnung die erhaltene Proportionalität mit der Wurzel aus der Oszillatorenzahl, d. h. mit der Wurzel aus der Dichte. Seiner Ansicht nach beruht der Unterschied auf der Berücksichtigung der Wechselwirkung von nur je zwei bzw. von vielen Atomen.

Da kürzlich von Frenkel**** das Problem wellenmechanisch behandelt und dabei auf den Holtsmarkschen Ansatz zurückgeführt wurde, soll hier gezeigt werden, daß bei genauer Auswertung auch die Holtsmarksche Theorie Proportionalität der Breite mit der Dichte ergibt.

Holtsmark leitet ab, daß für n parallel schwingende Oszillatoren die mittlere quadratische Frequenzabweichung gegeben wird durch

$$\overline{\nu'^2} = \frac{1}{4(2\pi)^4 \nu_0^2} \left(\frac{e^2}{m}\right)^2 \cdot \frac{1}{n} \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}} a_{ik}^2 \qquad (1)$$

* J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **34**, 722, 1925.
** L. Mensing, ebenda S. 611.
*** J. Holtsmark, ebenda **54**, 761, 1929.
**** J. Frenkel, ebenda **59**, 198, 1930.

mit

$$a_{ik} = \frac{1}{r_{ik}^3}(1 - 3\cos^2\gamma_{ik}). \tag{2}$$

(r_{ik} = Abstand des i- und k-Oszillators, γ_{ik} = Winkel von r_{ik} gegen die Schwingungsrichtung).

Gegen die Auswertung der Summe in (1) bei Holtsmark erheben sich Bedenken. Es werde zunächst für das i-Atom die Summation über k ausgeführt, indem sie mit Holtsmark unter Voraussetzung gleichmäßiger Verteilung der Atome durch ein Integral ersetzt wird. Dabei ist aber nur vom Abstand ϱ_i des zum i-ten nächstbenachbarten Atoms bis ∞ zu integrieren, während Holtsmark von einem festen Wert r_0 ab integriert, der als kleinstmöglicher Abstand zweier Atomzentren, also unabhängig vom Druck, aufgefaßt wird. Mit r_i, γ_i als Polarkoordinaten bezogen auf das i-Atom als Mittelpunkt hat man also

$$\sum_k a_{ik}^2 \simeq 2\pi\mathfrak{N}\int_0^{\pi}\int_{\varrho_i}^{\infty}\frac{1}{r_i^6}(1 - 3\cos^2\gamma_i)^2 r_i^2 \sin\gamma_i\, d r_i\, d\gamma_i$$

$$= \frac{16\pi}{15}\frac{\mathfrak{N}}{\varrho_i^3} \tag{3}$$

($\mathfrak{N}$ = Zahl der Oszillatoren im Kubikzentimeter).

Diese Formel kann nur die Größenordnung richtig wiedergeben, da für kleine Werte von r_i die Näherung sehr roh ist.

Setzt man für die ϱ_i ihren mittleren Wert $\bar{\varrho}$, so ergibt die Summation über i

$$\sum_{ik} a_{ik}^2 \simeq \frac{16\pi}{15}\frac{\mathfrak{N} n}{\bar{\varrho}^3}.$$

Das ist der von Holtsmark abgeleitete Wert mit dem Unterschied, daß statt der Konstanten r_0 der von der Dichte abhängige Mittelwert $\bar{\varrho}$ steht, für den ich früher* den Wert $\bar{\varrho} = 0{,}55\,\mathfrak{N}^{-1/3}$ berechnete. Damit wird

$$\sum a_{ik}^2 \simeq \frac{16}{15}\cdot 6\pi\mathfrak{N}^2 n. \tag{4}$$

Anstatt $\bar{\varrho}$ einzuführen, kann man die Summation über i besser annähern, indem man sie durch ein Integral ersetzt, unter Benutzung der Wahrscheinlichkeit $w(\varrho)\,d\varrho$ dafür, daß das nächst benachbarte Atom einen Abstand ϱ, $\varrho + d\varrho$ hat. Mit

$$w(\varrho)\,d\varrho = 4\pi\mathfrak{N}\varrho^2 d\varrho\, e^{-\frac{4\pi}{3}\mathfrak{N}\varrho^3} \tag{5}$$

* L. Mensing, l. c. Gleichung (13).

wird

$$\sum_{i,k} a_{ik}^2 \simeq \frac{16\pi}{15} \mathfrak{N} \cdot n \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{\varrho^3} w(\varrho)\, d\varrho = \frac{64\pi^2}{15} \mathfrak{N}^2 n \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{\varrho} e^{-\frac{4\pi}{3}\mathfrak{N}\varrho^3} d\varrho.$$

Dabei ist als untere Grenze jetzt ein Wert r_0 von der Größenordnung eines Atomdurchmessers einzuführen, unterhalb dessen die Wahrscheinlichkeit (5) durch Null zu ersetzen ist. Da $\frac{4\pi}{3} r_0^3 \mathfrak{N} \ll 1$, kann man den Integrallogarithmus

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{\varrho} e^{-\frac{4\pi}{3}\mathfrak{N}\varrho^3} d\varrho = -\frac{1}{3} Ei\left(-\frac{4\pi}{3} r_0^3 \mathfrak{N}\right)$$

durch die beiden ersten Glieder der Reihenentwicklung* ersetzen und erhält

$$\sum_{i,k} a_{ik}^2 = \frac{64\pi^2}{45} \mathfrak{N}^2 n \left[-C - \lg\left(\frac{4\pi}{3} r_0^3 \mathfrak{N}\right)\right] \tag{6}$$

($C = 0{,}5772$ = Eulersche Konstante).

Frenkel findet bei wellenmechanischer Rechnung auch im wesentlichen die Formel (1), nur steht bei ihm an Stelle der Oszillatorenzahl $\mathfrak{N}$ die Zahl N der artgleichen Atome im Kubikzentimeter, und die Konstante $\frac{1}{8\pi^2 \nu_0 m}$ ist für Atome zu ersetzen durch $\frac{1}{h}|x(\mathrm{I,II})|^2$ [x(I, II) = Matrixelement der Komponente des elektrischen Moments in der Schwingungsrichtung für einen Übergang I → II].

Für den als Maß der Linienbreite benutzten Ausdruck $\sqrt{\overline{\nu'^2}}$ hat man dann nach (1) folgende Werte bei klassischer bzw. wellenmechanischer Rechnung:

nach (4):

$$\sqrt{\overline{\nu'^2}} = 4\sqrt{\frac{2\pi}{5}} \frac{e^2 \mathfrak{N}}{8\pi^2 \nu_0 m} \text{ bzw. } 4\sqrt{\frac{2\pi}{5}} \frac{e^2 |x(\mathrm{I,II})|^2}{h} N, \tag{7a}$$

nach (6):

$$\sqrt{\overline{\nu'^2}} = \frac{8\pi}{3\sqrt{5}} \sqrt{-C - \lg\left(\frac{4\pi}{3} r_0^3 \mathfrak{N}\right)} \frac{e^2 \mathfrak{N}}{8\pi^2 \nu_0 m}$$

$$\text{bzw. } \frac{8\pi}{3\sqrt{5}} \sqrt{-C - \lg\left(\frac{4\pi}{3} r_0^3 N\right)} \frac{e^2 |x(\mathrm{I,II})|^2}{h} N; \tag{7b}$$

* Funktionentafeln von Jahnke und Emde.

dagegen erhält Holtsmark

$$\sqrt{\overline{\nu'^2}} = 4\sqrt{\frac{\pi}{15}}\sqrt{\frac{\Re}{r_0^3}}\frac{e^2}{8\pi^2\nu_0 m} \text{ bzw. } 4\sqrt{\frac{\pi}{15}}\sqrt{\frac{N}{r_0^3}}\frac{e^2|x(\mathrm{I},\mathrm{II})|^2}{h}.$$

Diese Formel weicht beträchtlich von (7a) und (7b) ab, sowohl bezüglich der Größenordnung — sie gibt wesentlich größere Breiten — als bezüglich der Druckabhängigkeit. Dagegen ergeben (7a) und (7b) die gleiche Größenordnung. Der unbekannte Wert r_0 geht in (7b) nur sehr wenig ein und kann daher nicht wie bei Holtsmark aus Messungen der Linienbreite bestimmt werden. Beide Formeln (7a) und (7b) ergeben im wesentlichen Proportionalität mit N; der außerdem noch in (7b) unter dem lg auftretenden geringen Druckabhängigkeit δ ist wohl keine Bedeutung beizumessen, da sie wahrscheinlich durch das Modell (unter anderem Ungültigkeit des benutzten Dipolkraftgesetzes bei Abständen von atomarer Größenordnung) vorgetäuscht wird. Bei Werten $r_0 . N^{1/3}$ von 10^{-3} bis 10^{-1} ändert sich $\sqrt{-C - \lg\frac{4\pi}{3}r_0^3 N}$ von 4,33 auf 2,22.

Vergleicht man hiermit die Wechselwirkung von nur je zwei nächst benachbarten Atomen, so tritt an Stelle des für alle Linien einer Serie gleichen Wertes der alten Quantentheorie bei wellenmechanischer Rechnung nach Frenkel der Ausdruck

$$\sqrt{\overline{\nu'^2}} = \frac{2}{\sqrt{5}}\frac{e^2}{\varrho^3}\frac{|x(\mathrm{I},\mathrm{II})|^2}{h}.$$

Indem man für den Abstand ϱ entweder den Wert $\bar{\varrho} = 0{,}55\ N^{-1/3}$ setzt oder den Mittelwert gemäß (5) bildet, wird

$$\sqrt{\overline{\nu'^2}} = \frac{12}{\sqrt{5}}\frac{e^2|x(\mathrm{I},\mathrm{II})|^2}{h}N, \tag{8a}$$

bzw.

$$\sqrt{\overline{\nu'^2}} = \frac{8\pi}{3\sqrt{5}}\left[-C - \lg\left(\frac{4\pi}{3}r_0^3 N\right)\right]\frac{e^2|x(\mathrm{I},\mathrm{II})|^2}{h}N. \tag{8b}$$

Diese Mittelwerte sind, wie zu erwarten, nur wenig größer als die entsprechenden Werte (7a), (7b). Dabei ist noch zu bemerken, daß der Fehler, den man macht, indem man in (3) auch für kleine r die Summe durch ein Integral ersetzt, jedenfalls von der gleichen Größenordnung ist, als wenn man von vornherein nur die Wirkung von je zwei nächstbenachbarten Atomen berücksichtigt.

Um die Halbwertbreite der Linie und die Linienform zu berechnen, die wesentlich ist zum Vergleich der Theorie mit dem Experiment bei end-

licher Schichtlänge des absorbierenden Gases, genügen die Methoden der hier besprochenen Arbeiten nicht, sondern es ist die schnelle zeitliche Veränderung der Atomabstände infolge der Wärmebewegung zu berücksichtigen, wie dies von Kallmann und London* und von Frenkel** getan wurde, und zwar zunächst auch nur für den Fall von je zwei sich störenden Atomen.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß man nach der Lorentz-Planckschen Dispersionstheorie bei größeren Dichten eine Verschiebung der Linien nach langen Wellen erwarten sollte, die von der gleichen Größenordnung ist wie die hier berechnete Verbreiterung, nämlich $\Delta \nu = \frac{e^2 \mathfrak{N}}{6 \pi \nu_0 m}$. Der Unterschied zwischen den Theorien liegt nicht in einem neuen Ansatz für die Wechselwirkungskräfte, sondern nur in der anderen Durchrechnung des Problems.

---

* H. Kallmann und F. London, ZS. f. phys. Chem. **2**, 207, 1929.
** J. Frenkel, ZS. f. Phys. **58**, 794, 1929.

Bemerkungen zur Fermischen Intensitätsformel für die Hauptseriendubletts der Alkalien.

Von **S. Sambursky** in Jerusalem.

(Eingegangen am 5. März 1930.)

Die Fermische Intensitätsformel wird mit der Erfahrung, besonders mit einigen experimentellen Ergebnissen des Verfassers verglichen.

Durch die Arbeit von E. Fermi* hat das Problem der Intensitätsverhältnisse der Alkalidubletts eine theoretisch befriedigende Lösung gefunden. Will man die Fermische Intensitätsformel

$$\frac{a_{n,2}}{a_{n,1}} = 2 \cdot \left(\frac{1 + \frac{1}{3} \sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} \sqrt{\frac{J_m}{J_n}}}{1 - \frac{2}{3} \sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} \sqrt{\frac{J_m}{J_n}}} \right)^2$$

einer experimentellen Prüfung unterwerfen, so erkennt man, daß außer der Frage nach den Intensitätsverhältnissen der Dublettkomponenten wesentlich die Frage nach dem Intensitätsabfall innerhalb der Serie eindeutig entschieden werden muß. Denn während die in die Formel eingehenden Komponentenabstände Δ_n und Termniveaus E_n bis in die höheren Glieder hinein sehr genau bestimmt sind, liegen über den Intensitätsabfall J_m/J_n innerhalb der ersten Glieder bisher — ähnlich wie bei den Dublettverhältnissen $a_{n,2}/a_{n,1}$ — noch immer teilweise lückenhafte und ziemlich stark divergierende Daten vor**. Wie aber der Bau der Fermischen Formel erkennen läßt, bewirken schon kleine Änderungen in den J-Verhältnissen J_m/J_n größere Schwankungen in den a-Verhältnissen $a_{n,2}/a_{n,1}$, vor allem bei den Elementen mit höherer Atomnummer. Eine einheitliche Messung des Intensitätsabfalls in den Alkalihauptserien vom ersten Gliede ab, vor allem bei Rb und Cs, ist daher vonnöten.

Das schon vorliegende Zahlenmaterial ist aber im Lichte der Fermischen Formel insofern von Interesse, als diejenigen Autoren, die größere

---

* E. Fermi, ZS. f. Phys. **59**, 680, 1930.

** Vgl. z. B. die Tabellen 13 und 14 im Artikel von Wolf und Herzfeld im Handb. d. Phys. XX, S. 615—616 und die Zusammenstellung bei J. Weiler, ZS. f. Phys. **50**, 436, 1928.

a-Verhältnisse finden, auch größere J-Verhältnisse angeben. Es ist also möglich, daß die „zufälligen" Störungen (z. B. bei der Anregung in Emission) sowohl Glieder- wie Komponentenverhältnisse in gleichem Sinne beeinflussen, wie es durch den funktionalen Zusammenhang der Formel gegeben ist.

Die Fermische Formel bestätigt das vom Verfasser* gefundene Anwachsen der a-Verhältnisse mit der Atomnummer, da die Δ_n quadratisch mit der Atomnummer wachsen. Was nun die Umkehrerscheinung betrifft, die der Verfasser bei Cs beobachtet und bei den leichteren Alkalien vermutet hat, d. h. die Tatsache, daß die a-Verhältnisse bis zu einem gewissen Gliede (bei Cs dem fünften) wachsen, um dann wieder abzunehmen, so läßt sich über sie auf Grund der Fermischen Formel folgendes sagen:

Bezeichnen wir für den Augenblick die unendliche Reihe

$$\sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} \sqrt{\frac{J_m}{J_n}}$$

mit $f(n)$, so kann man Betrachtungen über das Vorzeichen von $f(n) - f(n+1)$ anstellen, wenn man Zentralsymmetrie des Feldes annimmt, also voraussetzt — was für höhere n wirklich gilt —, daß die E_n mit $1/n^2$, die Δ_n und J_n mit $1/n^3$ abnehmen. Man erhält dann nach einigen Umformungen das Resultat, daß $f(n) - f(n+1)$ zwar mit $1/n$ gegen Null strebt, aber dauernd negativ bleibt. Das würde bedeuten, daß die a-Verhältnisse mit abnehmender Schnelligkeit immer wachsen. Nun ist aber die zentralsymmetrische Idealisierung unzulässig, denn gerade die ersten, physikalisch wirksamsten Glieder verhalten sich anders, und zwar nehmen die besonders einflußreichen J_n anfangs sehr viel stärker ab als mit n^{-3}, vom ersten zum zweiten Serienglied wahrscheinlich mit mehr als n^{-7}. Dann wird der Intensitätsabfall schwächer und geht bis zur dritten Potenz von n herunter, was ungefähr zwischen dem sechsten und elften Gliede eintritt**. Diese Verlangsamung in der Abnahme der J-Verhältnisse kann nun gerade bewirken, daß $f(n) - f(n+1)$ für eine gewisse Zahl von Gliedern positiv ausfällt, d. h. demnach die a-Verhältnisse abnehmen. Man kann auf Grund dieser Überlegungen und an Hand des vorliegenden Zahlenmaterials ausrechnen, daß in der Tat das sechste Cs-Dublett ein kleineres Intensitätsverhältnis hat als das fünfte; Ähnliches gilt wahrscheinlich für alle Alkalien. Natürlich wird bei den höheren

* S. Sambursky, ZS. f. Phys. **49**, 731, 1928.

** A. Filippov und W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **56**, 458, 1929; vgl. auch die erwähnten Tabellen im Handbuch der Physik.

Gliedern das Komponentenverhältnis nach Fermi wieder zu wachsen beginnen, aber die Monotonie des Wachstums bei den ersten und höheren Gliedern wird durch einen Rückschlag unterbrochen, der den Übergang vom abnormal starken zum normalen Intensitätsfall innerhalb der Serie zum Ausdruck bringt.

Eine größere Klarheit in diesen Fragen wird erst zu gewinnen sein, wenn genaue und möglichst lückenlose Messungen der J-Verhältnisse der schwereren Alkalien vorliegen werden.

Jerusalem, Physikalisches Institut der Hebräischen Universität.

Neue universelle Aufnahmekammer für Strukturuntersuchungen.

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1930.)

Es wird eine neuartige Aufnahmekammer beschrieben, die eine sehr vielseitige Verwendbarkeit gestattet und neben der Einrichtung für Pulveraufnahmen (nach Debye-Scherrer) und für Drehkristallaufnahmen auch die Untersuchung von sehr dünnen gedehnten Fäden gestattet*.

Der kreisrunde Filmträger hat einen Durchmesser von 86,1 mm, so daß 1° Ablenkungswinkel auf dem Film einer Weglänge von $^3/_4{}^0$ entspricht.

Auf einem mit drei Stellschrauben versehenen Dreifuß ist zunächst die Metallplatte *a* befestigt. In dieser sitzt — der Röntgenröhre zugewandt — eine schlitzförmige Bleiblende von 0,6 mm Breite und 4 mm Höhe. Hinter dieser Bleiblende folgt ein verstellbarer und durch die Schrauben *b* und b_1 festklemmbarer Stahlspalt *s*. Mit dem zentralen Teil des Dreifußes ist die Brücke *c* verbunden. In dieser Brücke sind gelagert: der Doppeltrieb *t* und t_1, welcher durch die an der Unterseite des Dreifußes gelagerte Schnurlaufscheibe oder durch eine ausschaltbare „Schraube ohne Ende mit Schneckenrad" (direkt oder durch eine biegsame Welle mit dem Motor gekuppelt) angetrieben wird, und die zwei Zahnräder *z* und z_1, die in den Doppeltrieb eingreifen. Das untere Zahnrad *z* besitzt eine zylindrische Bohrung, das obere z_1 einen Konus (konische Buchse)**. In diese konische Buchse lassen sich die verschiedenartigsten Halter für das zu untersuchende Material einsetzen. In dem hinter dem verstellbaren Stahlspalt *s* folgenden Pfeiler der Brücke *c* befindet sich ein Loch, in welches loch- und schlitzartige Bleiblenden *d* eingesteckt werden können. Der gegenüberliegende Pfeiler ist ebenfalls durchbohrt — für den Durchtritt des Primärstrahls.

An der Unterseite des Dreifußes und an der Brücke *c* ist je eine verschraubbare Buchse *e* angebracht, die, mit dem sogenannten Staufferfett

---

* Eine Aufnahmekammer, bei welcher das Stäbchen in ähnlicher Weise justierbar und der Film gegen Tageslicht geschützt in einem Umschlußmantel untergebracht ist, hat schon früher Dr. Wever vom Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf angegeben. Das Charakteristische an dieser Kammer, die synchrone Drehung zur Untersuchung gedehnter Fäden, fehlte indessen bei der Weverschen Kammer.

** D. R. G.-M. Nr. 1084146.

gefüllt, zum Fetten der rotierenden Achsen dient. Es ist da weiter nichts nötig, als von Zeit zu Zeit die Buchsen ein wenig tiefer zu schrauben.

Halter für das zu untersuchende Material. In die obere konische Buchse f des Zahnrades z_1 können die verschiedenartigsten Halter für Stäbchen, Röhrchen, Fäden, Kristalle usw. eingesetzt werden, und zwar:

a) Konische Zapfen g mit kleinen Bohrungen zum Einkitten von Stäbchen und Röhrchen usw.

b) Konische Zapfen h mit automatisch klemmenden Zangen für Stäbchen usw. von 0 bis 1,5 mm Dicke.

c) Ein Konus i, in welchen ebenfalls automatisch klemmbare Zangen (für Dicken von 0 bis 1,5 mm) eingesetzt werden können. Durch einen

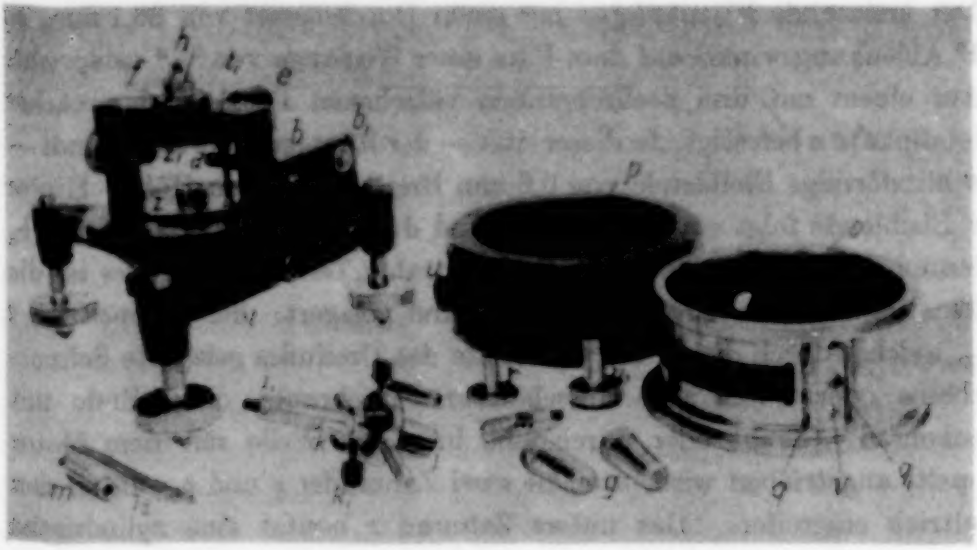


Fig. 1.
Neue Aufnahmekamera, speziell für Gummi- und Faserstoffe in dünnen Fäden, sowie für Pulveraufnahmen (in zerlegtem Zustand).

Druck auf den Knopf i_1 öffnet sich die Zange und schließt sich sofort nach Loslassen des Fingers von i_1. Durch Abschrauben dieses Knopfes i_1 kann man die eingesetzte Zange entfernen und durch eine andere ersetzen. Der Konus i besitzt eine Zentrier- und Justiervorrichtung für die Stäbchen und Röhrchen, so daß man diese genau in die Drehungsachse bringen kann. Zum Zentrieren dienen die zwei Schrauben k und k_1 und zum Justieren die zwei Schrauben l und l_1 mit den zugehörigen Gegenfedern.

Die zylindrischen Zapfen m mit automatisch klemmenden Zangen dienen zur Belastung von gedehnten Fäden; sie hängen in dem zylindrischen Loch n des unteren Zahnrades z und verhindern so ein „Schleudern" des Fadens bei der Rotation.

Filmträger. Dieser läßt sich bequem von der Kammer abnehmen und genau orientiert wieder aufsetzen, so daß 1. die Kammer ohne Film leicht eingestellt werden kann und 2. der Filmträger mit zuvor eingelegtem Film im hellen Zimmer transportiert werden kann. Der Filmträger setzt sich in der Hauptsache zusammen aus den zwei Metallmänteln o und p, von denen der innere (o) der eigentliche Filmträger und der andere (p) der Schutzmantel ist. Der letztere (äußere) Mantel steckt sich orientiert über den inneren (o). Der Film wird auf die äußere Zylinderfläche von o aufgelegt und mit neuartigen, aus den zwei Exzentern q und q_1* be-

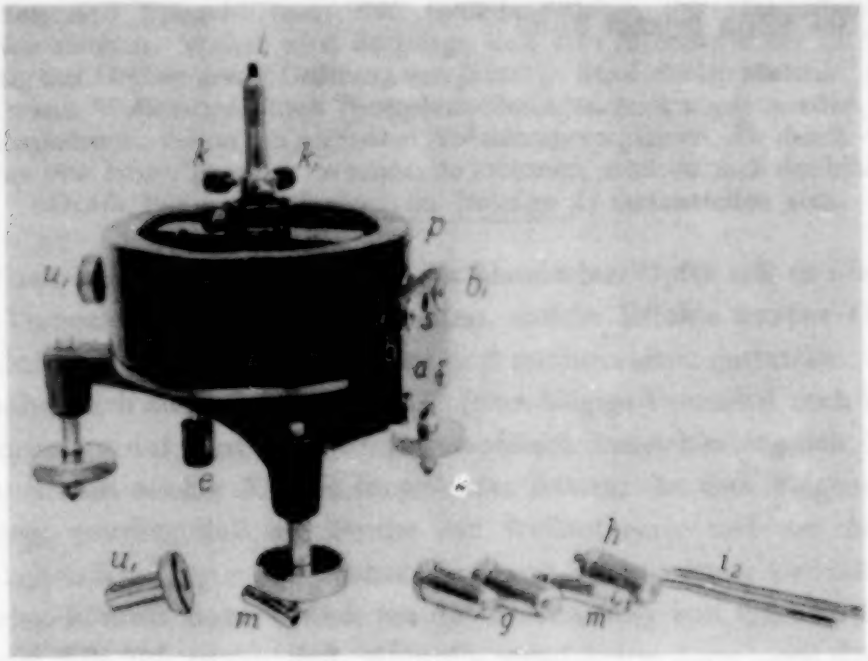


Fig. 2.
Neue Aufnahmekamera, speziell für Gummi- und Faserstoffe in dünnen Fäden, sowie für Pulveraufnahmen (Gesamtansicht).

stehenden Vorrichtungen festgeklemmt, so daß sich der Film absolut stramm an den Zylinder anlegt.

In dem Mantel o befinden sich zwei Ausschnitte, die im Innern des Mantels o durch ein dünnes undurchsichtiges Papier oder dünnstes Hartgummi usw. abgedichtet sind, so daß — wenn der äußere Mantel p über den inneren o gestülpt ist — keinerlei Licht auf den Film kommen kann. In das Eintrittsloch für den Primärstrahl wird nach dem Aufklemmen des Films eine kleine Lichtschutzhülse r gesteckt, und in den „Durchstoßpunkt" bei u kann ein Rohr mit Flansch u_1 eingesteckt werden; dieses

* D. R. G.-M. Nr. 1083696.

trägt eine Einstellmarke mit einem kleinen Leuchtschirm zur Kontrolle der Einstellung. Stößt man dieses Röhrchen u_1 in die Bohrung bei u hinein, dann locht es gleichzeitig den Film (zur Vermeidung einer Überstrahlung durch das Primärbündel).

Auf der Eintrittsseite für den Primärstrahl befindet sich in der Filmtrommel bei v ein Bogenstück von 36°; beide Kanten von v sind scharf, so daß hier gewissermaßen zwei „Bezugslinien" auf dem Film entstehen. Auf der Seite des Durchstoßpunktes beträgt die Breite des Bogenstückes 24°.

Der äußere Mantel p ist im Innern durch Blei abgeschirmt. Die Breite des Films beträgt 3 cm.

Über das Relativitätsprinzip der klassischen Optik.

Von **Oskar Heimstädt** in Wien.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1930.)

Es wird gezeigt, daß das Relativitätsprinzip der klassischen Optik hinsichtlich der „Konstanz von Winkelgrößen" streng gültig ist. Der Grund liegt in der bekannten Verlagerung der Fronten von Wellenzügen, die an bewegten optischen Systemen und Spiegeln nach den Grundannahmen der klassischen Optik auftreten müssen. Weiter wird dargelegt, daß eine „Konstanz der Lichtwege" in bezug auf Größen erster Ordnung von β nur in Sonderfällen statthat, nämlich dann, wenn Wellenzüge durch Spiegelanordnungen gezwungen werden, in sich zurückzukehren. Schon bei normalen Abbildungsvorgängen, die durch optische Systeme von langer Brennweite zustande kommen, müßten nach der klassischen Optik Bildverschiebungen im Betrage βf festzustellen sein.

Nach dem Relativitätsprinzip der klassischen Optik soll es unmöglich sein, Versuchsanordnungen zu schaffen, welche Effekte erster Ordnung hinsichtlich der Aberrationskonstanten β nachzuweisen gestatten. In der Tat haben sich auch nie, weder direkt (einschlägige Versuche) noch indirekt (Erfahrungen auf dem Gebiete der Geodäsie) Anzeichen ergeben, die auf das Auftreten solcher Effekte hingedeutet hätten. In dem Folgenden soll dargelegt werden, daß auf Grund der Wellentheorie und der Annahme eines ruhenden Trägers der Lichtausbreitung Effekte erster Ordnung nicht auftreten können, wenn es sich um die Bestimmung von Winkeln handelt. Dagegen läßt sich zeigen, daß, wenn die angeführten Annahmen der klassischen Optik zu Recht bestünden, bei gewissen Versuchsanordnungen Effekte von dieser Größenordnung feststellbar sein müssen, welche auf Unterschieden in den Lichtwegen beruhen, die bei einem Lagenwechsel der Anordnung gegen die Bewegung der Erde entstehen.

Für den Nachweis der Richtigkeit des optischen Relativitätsprinzips in bezug auf das Ausbleiben von Winkelunterschieden werde eine Versuchsanordnung gewählt, die ohne optische Behelfe (Linsen, Spiegel) arbeitet. Vor nicht allzu langer Zeit stand in dieser Zeitschrift* der Vorschlag eines Versuches in Erörterung, welcher eine Feststellung des „Ätherwindes" bezweckte und bei dem Effekte erster Ordnung beobachtet werden sollten. Schon aus diesem Grunde stieß der Vorschlag auf einmütige Ablehnung,

* A. Dworsky, ZS. f. Phys. **52**, 141, 1928.

die zum größten Teil mit Hinweisen auf praktische Erfahrungen gestützt wurde.

Die Fig. 1 zeigt das Schema des vorgeschlagenen Versuches. Auf einer Strecke ml von beträchtlicher Länge werden hintereinander eine Lichtquelle l, eine Lochblende b und ein Auffangschirm m angeordnet. Man sollte erwarten, daß der Lichtfleck auf m durch die Erddrehung Verschiebungen erfährt. Wenn die Einrichtung parallel zur Erdbewegung (durch den Pfeil v angedeutet) orientiert werden könnte, würden die Wellenzüge ebenfalls in dieser Richtung verlaufen und eine bestimmte Stelle des Schirmes beleuchten, die durch Umgrenzung festgelegt werden kann. Stünde die Strecke lm senkrecht zur Richtung der Erdbewegung, so verlaufen die Wellenzüge ebenfalls senkrecht. Während sie die Strecke $lm = a$ mit der Geschwindigkeit c durcheilen, verschiebt sich der Schirm infolge der Erdbewegung um die Strecke $v/c \cdot a = \beta a$. Also muß bei genügender Entfernung von l und m eine merkbare Verschiebung des Lichtfleckes auftreten.

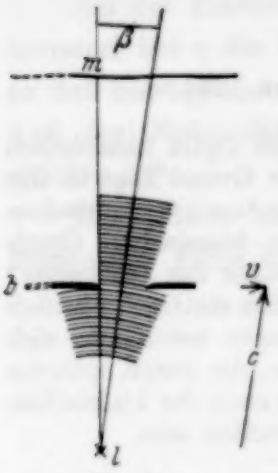


Fig. 1.

Daß eine solche Verschiebung nicht eintreten kann, geht aus der Fig. 1 mit aller Deutlichkeit hervor. Die Zeichnung stellt den wirklichen Vorgang der Schirmbeleuchtung bei senkrechter Orientierung zur Erdbewegung dar. Eine Folge von der Lichtquelle l ausgehender Wellenzüge ist durch abwechselnd stark und schwach ausgezogene Kreislinien angedeutet. Die Wellenzüge breiten sich nach allen Seiten gleichmäßig mit der Lichtgeschwindigkeit c aus, während sich die gesamte Versuchseinrichtung (Lichtquelle, Blende und Schirm) mit der Erdgeschwindigkeit v bewegt. Erreichen die Züge die Blende b, so sondert diese aus den Kugelwellen Bezirke von Wellenzügen ab, deren Normalen, die Lichtstrahlen der geometrischen Optik, im Mittel gegen die Verbindungslinie von Lichtquelle l und Schirmmitte m geneigt sind. Der Sinus des mittleren Neigungswinkels ist $v/c = \beta$, wie aus der Zeichnung zu entnehmen ist. Wie man auch das Verhältnis der Strecken lb und bm wählen mag, stets treffen die Wellenzüge ein und dieselbe Stelle des Schirmes m, eben die Stelle, welche man durch Umgrenzung des Lichtfleckes bei paralleler Orientierung der Versuchseinrichtung zur Erdbewegung festgelegt hat.

An diesen Verhältnissen wird nichts geändert, wenn die Blendenöffnung durch einen Planspiegel ersetzt wird. In diesem Falle gelangt

der Lichtfleck mit der Lichtquelle zur Deckung. Auch die Verwendung von scheinwerferähnlichen Geräten (Linsen oder Spiegeln) zur Erhöhung der Lichtstärke muß dasselbe Ergebnis zeitigen. In der klassischen Optik ist als Ursache für den Ausfall von Effekten erster Ordnung bei Versuchen mit irdischen Lichtquellen die in Fig. 1 skizzierte „Verlagerung der Wellenfront" anzusehen, welcher alle Wellenzüge unterliegen, deren Ausbreitungsrichtung mit der Richtung der Erdbewegung einen Winkel bildet.

Die Verlagerung der Wellenfront erfolgt auch an Spiegeln, die gegen die Bewegungsrichtung der Erde geneigt sind, was durch H. A. Lorentz in einer Kritik der Interferometerversuche Michelsons nachgewiesen wurde*. Zur Ermittlung der Front an bewegten und geneigten Planspiegeln benutzte Lorentz das Verfahren der Zusammensetzung eines gespiegelten Wellenzuges aus Huygensschen Elementarwellen. Die durch Fig. 2 wiedergegebene Darstellung eines Reflexionsvorganges an bewegten, gegen den Lichteinfall geneigten Spiegeln ist einfacher und führt zu denselben Ergebnissen.

Der Planspiegel sp bewegt sich mit der Geschwindigkeit v in derselben Richtung wie die auf ihn treffenden Wellenzüge. Die Wellenzüge sind „eben"; ihre Normalen gf und de also parallel. Der Spiegel sp ist gegen die Normalen der ankommenden Wellenzüge und gegen seine Bewegungsrichtung um 45^0 geneigt. Die Geschwindigkeiten c und v sind durch Pfeile bezeichnet. Der Teil der Wellenzüge, der durch die Normale de gekennzeichnet ist, holt den Spiegel in einem bestimmten Zeitpunkt ein und wird abgelenkt. Der obere Teil der Wellenzüge, durch die Normale oder den Lichtstrahl gf bestimmt, trifft erst dann auf den Spiegel, wenn der Strahl de bereits den Weg $c + v$ in seiner neuen Richtung zurückgelegt hat. Der Spiegel hat dann die gestrichelt angedeutete Lage erreicht. Die Ebenen, welche die Orte gleicher Erregungszustände der gespiegelten Wellenzüge darstellen, sind um mehr als 90^0 gegen früher verschoben. Aus Fig. 2 entnimmt man, daß der Sinus des Winkels, um welchen man die Summe der beiden Reflexionswinkel zu vergrößern hat, in großer Annäherung (bei Einsetzung der üblichen Größe von c und v und Vernachlässigung von Größen zweiter Ordnung) $v/c = \beta$ ist. Bewegt sich der Spiegel gegen die auf ihn treffenden Wellen, so ist die Summe der beiden Reflexionswinkel um die Größe β kleiner als 90^0. Einfache Überlegungen zeigen, daß die Verlagerungen der Wellenfronten an ebenen Spiegeln in demselben Sinne wirken wie die an Blenden und optischen Systemen auf-

* E. Gehrcke, ZS. f. techn. Phys. **4**, 292, 1923, Nr. 9.

tretenden. Sie sichern die Winkelkonstanz bei optischen Vorgängen, insbesondere bei Messungen aller Arten, soweit Winkelgrößen erster Ordnung in Betracht kommen.

Aber auch dann, wenn sich der Konstanz der Winkel die der Lichtwege zugesellt, sind Versuchsanordnungen möglich, welche Effekte erster Ordnung hervorrufen müssen, wenn die Lehren der älteren Optik die Probe auf das Exempel bestehen sollen. In der Fig. 3 ist eine solche Versuchseinrichtung skizziert. Im Mittelpunkt eines sphärischen Spiegels b mit schwacher Krümmung (Radius etwa 10 m) befindet sich eine kleine Lichtquelle, beispielsweise eine stark beleuchtete kleine runde Öffnung oder

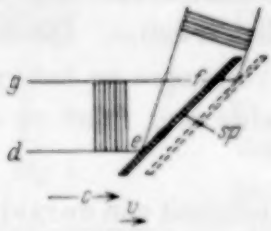


Fig. 2.

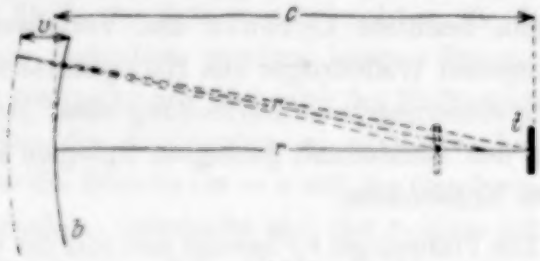


Fig. 3.

auch ein Spalt. Die Lichtquelle wird unter diesen Verhältnissen in sich selbst abgebildet. Die Qualität des erzeugten Bildes läßt nichts zu wünschen übrig, denn für eine spiegelnde Kugelfläche ist der Mittelpunkt gleichzeitig der „aplanatische Punkt", was in diesem Falle leicht einzusehen ist. Die in der praktischen Optik als sphärische Aberrationen bezeichneten Deformationen der Kugelwellen treten nicht auf. Nach dem Relativitätsprinzip müssen die Lichtquelle und ihr durch den Hohlspiegel erzeugtes Bild bei jeder Orientierung der Einrichtung gegen die Erdbewegung zusammenfallen. Die Durchführung des Versuches wird ohne Zweifel ein Resultat ergeben, welches diese auf Grund des Relativitätsprinzips abgegebene Voraussage bestätigt. Das soll im folgenden gezeigt werden.

Bei einer praktischen Versuchsausführung wird man den Lichtquellenträger t so ausbilden, daß er gleichzeitig als Auffangschirm für das reflektierte Bild dient. Seine dem Hohlspiegel zugekehrte Seite ist daher mit einem weißen Belag zu versehen. Die lichtgebende Öffnung muß um ein geringes außerhalb der optischen Achse angeordnet werden, so daß sie und ihr reflektiertes Bild dicht nebeneinander liegen. Würde jetzt die Einrichtung eine solche Lage erhalten, daß die optische Achse mit der Richtung der Erdbewegung genau zusammenfiele und diese Bewegung gleichsinnig mit den von der Lichtquelle ausgehenden Wellenzügen erfolgte, so ergäben

sich folgende Beziehungen zwischen der Lage von Objekt (der Lichtquelle) und Bild: Bezeichnet man den Radius der spiegelnden Kugelfläche mit r, die Lichtgeschwindigkeit mit c, die Geschwindigkeit der Bewegung der Erde mit v und mit β wieder das Verhältnis dieser beiden Geschwindigkeiten, so ist die „wirkliche" Objektentfernung $= r + \beta r$. Denn der Hohlspiegel und mit ihm die gesamte Anordnung rückt um die Strecke βr vor, während die Lichtwellen den Spiegelradius durchlaufen. Nun gilt beim Kugelspiegel die Beziehung, daß das Abbild eines dem Zentrum sehr nahe liegenden Achsenpunktes (des Objekts) ebensoweit vor oder hinter dem Kugelmittelpunkt liegt als das Objekt hinter oder vor diesem Punkt. Der Ort des Bildes, das von dem in der strichpunktiert gezeichneten Lage befindlichen Spiegel entworfen wird, ist demnach um $2r\beta$ von dem Ausgangspunkt der Lichtwellen entfernt, wie aus dem gestrichelt angedeuteten Verlauf der Lichtstrahlen hervorgeht. Die Strecke $2r\beta$ ist aber auch der Weg, den Auffangschirm und Lichtquelle zurücklegen, während die Lichtwellen zweimal die Strecke r durchlaufen. Das aufgefangene Bild erscheint vollkommen scharf, in derselben Schärfe, die es beim Fehlen einer Translationsbewegung gegenüber dem Äther aufweisen würde. In diesem Falle wäre die Objektweite gleich der Bildweite, nämlich gleich r.

Dreht man die Versuchseinrichtung um 180°, so daß die Richtung der Erdbewegung und die Richtung der vom Objekt ausgehenden Wellenzüge einander entgegengesetzt sind, so ist die Objektweite um βr kleiner als r und die Bildweite um denselben Betrag größer. Die Lage von Bild und Objekt bleibt dieselbe wie in dem vorher beschriebenen Falle. Nicht anders ist es, wenn die Versuchsanordnung um 90° gegen die in Fig. 3 gezeichnete Stellung verschwenkt wird. Es tritt dann die durch Fig. 1 erläuterte Frontverlagerung in Aktion. Die Achsen der auf den Spiegel treffenden Strahlenkegel bilden mit der optischen Achse der Einrichtung durchschnittlich den Winkel β. Die Lichtstrahlen werden unter demselben Winkel zurückgeworfen, so daß die Lage von Bild und Objekt unverändert bleibt. Objekt- und Bildentfernung (bis zum Spiegelscheitel gerechnet) sind nur um Größen zweiter Ordnung, die zu vernachlässigen sind, unter sich und von r verschieden.

Hauptsächlich infolge der Veränderungen voneinander zugeordneten Objekt- und Bildweiten bei entgegengesetzten Orientierungen der Einrichtung zur Erdbewegung ist das Relativitätsprinzip bei dieser Versuchsanordnung zur Gänze gewahrt. Die Umkehrung des Verhältnisses von Objektweite zur Bildweite, die sich bei der Stellung nach Fig. 3 und der entgegengesetzten zeigt, ist aber nicht ohne Einfluß auf die Größe des

vom Spiegel entworfenen Bildes. Bezeichnet man mit a die wirkliche Objektentfernung, mit b die Bildweite, so besteht die Beziehung

$$\frac{y_a}{y_b} = \frac{a}{b} = \frac{r(1+\beta)}{r(1-\beta)} = 1 + 2\beta$$

für den durch die Fig. 3 dargestellten Fall. y_a ist die lotrechte Entfernung des Objektes (der punktförmigen Öffnung oder des Spaltes), y_b die Entfernung des Bildpunktes oder des Spaltbildes von der optischen Achse. In der entgegengesetzten Lage ist

$$\frac{y_a}{y_b} = 1 - 2\beta.$$

Insgesamt betragen die Vergrößerungsdifferenzen $4\beta y_a$, ein Betrag, dessen Feststellung möglich sein müßte, wenn die Lichtquelle in einiger Entfernung von der optischen Achse angeordnet wird. Die praktischen Schwierigkeiten sind aber ziemlich bedeutend. Bleibt man im achsennahen Bereich, d. h. setzt man bei einem Spiegelradius von 10 m die Spaltentfernung y_a von der optischen Achse mit höchstens 10 mm an, so schwankt das Bild um den kleinen Betrag von 0,004 mm. Man wäre gezwungen, Meßmikroskope mit stärkerer Vergrößerung zu verwenden. Die Lichtstärke der Versuchseinrichtung, die hauptsächlich durch den Spiegeldurchmesser bestimmt wird, wäre wohl kaum ausreichend. Bei einem Abstand des Spaltes von 100 mm, entsprechend einer Schwankung von 0,04 mm, die mit gewöhnlichen Skalenmikroskopen leicht erfaßt werden kann, gelten aber die für einen achsennahen Lichtpunkt abgeleiteten einfachen Beziehungen nicht mehr. Insofern kann der beschriebene Versuch Gedankenexperiment auch bleiben, als er nur eine Überleitung zu einem anderen bildet, der geeignet ist, mit vorhandenen Mitteln, nämlich mit astronomischen Fernrohren von langer Brennweite, die aufgeworfene Frage zu entscheiden.

Wie sich ergeben hat, gleicht bei dem Kugelspiegelversuch das wechselnde Spiel der Objekt- und Bildweiten die Verschiebungen des Auffangschirmes durch die Erdbewegung aus, so daß bei dem Abbildungsvorgang, solange er in der Nähe der optischen Achse abläuft, das Relativitätsprinzip sowohl in bezug auf die Konstanz der Winkel als auch der Lichtwege streng gewahrt bleibt. Das gilt aber nur für Fälle, in welchen das Größenverhältnis von Bild und Objekt in der Nähe von 1 bleibt. Bei zunehmender Verkleinerung dieses Verhältnisses oder bei wachsender Objektweite reicht das Spiel von Bild- und Objektentfernung nicht mehr aus, die Verschiebung

des Schirmes aufzuheben. Es erstarrt völlig, wenn die Objektentfernung ein großes Vielfaches der Spiegelbrennweite wird. Aus der Abbildungsformel

$$\frac{1}{a}+\frac{1}{b}=\frac{1}{f}$$

folgt sofort

$$\frac{f}{b}=1-\frac{f}{a}.$$

In diesen Gleichungen ist f die Brennweite des Spiegels, im Falle des sphärischen Spiegels $= r/2$. Durch Verschiebungen des Spiegels, die auf Erdbewegung zurückgehen, wird die Objektweite a nur um Beträge von βa geändert. Diese geringen Veränderungen haben auf die Bildentfernung b praktisch keinen Einfluß. Die Verschiebungen des Auffangschirmes im Betrage von $\beta b \simeq \beta f$ müssen sich dahin auswirken, daß das Bild einer weit entfernten Lichtquelle auf dem Schirm in der Schärfe verändert wird, wenn die Richtungen von Licht- und Erdbewegung wechseln. Das Relativitätsprinzip der klassischen Optik kann also nicht neben der Winkelkonstanz noch die Konstanz der Lichtwege umfassen, die nur in Sonderfällen (wie bei dem erörterten Kugelspiegelversuch) gilt.

Diese Verschiedenheit der Lichtwege müßte auch durch subjektive Beobachtung mit astronomischen langbrennweitigen Fernrohren, an Reflektoren sowohl als auch an Refraktoren*, nachgewiesen werden können. Als Lichtquellen kämen irdische in Betracht, die so weit entfernt sind, daß jede Einstellung praktisch auf Unendlich erfolgt. Zweckmäßiger ist es jedenfalls, das Licht zweier Sterne zu benutzen, von denen der eine sich im momentanen Apex oder Antiapex der Erde befindet, während der zweite senkrecht zur Richtung der Erdbahn steht. Im zweiten Falle findet nach der älteren Theorie auch eine Verschiebung des Sternbildchens im Ausmaße βf statt, doch ist diese senkrecht zur optischen Achse gerichtet und ruft die Aberration der Fixsterne hervor. Wenn durch die Wellentheorie der klassischen Optik diese Erscheinung zutreffend erklärt wird, dann muß eine Verschiedenheit der Lichtwege im selben Betrage bei dem angegebenen Wechsel der Fernrohrrichtung auftreten. In Richtung auf den Apex müßte sich eine scheinbare Verlängerung, in der Gegenrichtung

* Ebenso wie beim Kugelspiegel ist bei dioptrischen Systemen die Summe der Objekt- und Bildweiten bei dem Abbildungsverhältnis 1 : 1 stets konstant gleich $4f$, wenn Größen zweiter Ordnung außer Betracht bleiben. Aus diesem Grunde müssen neben den Veränderungen der Bildgrößen bei entgegengesetzten Orientierungen des abbildenden Systems noch Verschiebungen des Bildes im Höchstausmaße von $4\beta f$ auftreten.

eine Verkürzung der Fernrohrbrennweite zeigen. Die Verschiebung des Sternbildchens ist bei den Ausmaßen moderner Instrumente groß genug, um mit Okularen von kurzer Brennweite wahrgenommen werden zu können, besonders wenn Fadenkreuzokulare verwendet werden zu dem Zwecke, die Akkommodation des Auges auf einen bestimmten Betrag festzulegen.

So einfach der Versuch ist, so entscheidend kann er für den Bestand der Lehre der klassischen Optik werden. Diese Lehre hat bisher nur Abweichungen von der Konstanz der Lichtwege zugelassen, die von zweiter Ordnung hinsichtlich der Aberrationskonstanten waren. Nun hat es sich gezeigt, daß Abweichungen solchen geringen Grades eigentlich nur in Ausnahmefällen auftreten können, nämlich dann, wenn Wellenzüge gezwungen werden, in sich selbst zurückzukehren. Die Interferometereinrichtung von Michelson gehört ebenso wie der beschriebene Versuch mit dem Kugelspiegel in diese Gattung von Einrichtungen. Aus sicher geltenden Sätzen der Optik folgt aber, daß allgemein eine Konstanz der Lichtwege in bezug auf Größen erster Ordnung von β nicht bestehen kann. Dieser Umstand müßte den Nachweis einer Bewegung der Erde gegen ein optisches Fundamentalsytem leicht möglich machen. Ein negatives Ergebnis würde die Folgen haben, daß die wissenschaftliche Optik die Grundannahmen der klassischen Theorie endgültig aufgeben müßte, während diese Annahmen für die ausführende Optik nach wie vor als verläßliche Behelfe zu gelten hätten.

Über eine weitere Ausdehnung der Kar-Mukherjeeschen verallgemeinerten Statistik.

Von **K. C. Kar** in Calcutta.

(Eingegangen am 16. Februar 1930.)

In einer Veröffentlichung in dieser Zeitschrift* hat der Verfasser zusammen mit K. K. Mukherjee eine verallgemeinerte Statistik aufgebaut, die auf der zweidimensionalen Statistik von Kar und Mazumdar** beruht. In einem späteren Aufsatz derselben Zeitschrift*** haben Mukherjee und Verfasser gezeigt, wie die Diracsche Theorie nur ein mathematisches Bild der von uns beschriebenen Erscheinung im Phasenraum ist. Die fundamentale Annahme, die wir in der zitierten Arbeit gemacht haben, ist die, daß der Phasenraum in geringem Maße kompressibel sein soll, so daß jede irgendwo im Phasenvolumen verursachte Störung eine Kompressionswelle aussendet, die sich mit endlicher Geschwindigkeit ausbreitet und schließlich an der Wandung des endlichen Phasenvolumens reflektiert wird. So ist z. B. der ganze, einer Gesamtheit Bohrscher Elektronen entsprechende Phasenraum von stationären Wellen erfüllt, und die Gesamtenergie der Gesamtheit bleibt konstant. Die periodisch veränderliche Dichte an irgendeiner Stelle des Phasenvolumens zu irgendeiner Zeit t ist durch den Ausdruck

$$D_s = \frac{N}{\Phi}\chi e^{\frac{\psi_s + \psi - E_s}{kT}} \cdot e^{\pm 2\pi i \nu_s t} \tag{1}$$

gegeben****, wo N die Zahl der Elektronen der Gesamtheit, Φ das gesamte Phasenvolumen, ψ_s und ψ freie Energie pro Zelle bzw. pro Elektron, ν_s die Frequenz der vorbeiwandernden Welle und χ eine Funktion der Lagekoordinaten bedeuten, die der folgenden Differentialgleichung gehorchen muß:

$$\left(\frac{d^2\chi}{dq_1^2} + \frac{d^2\chi}{dq_2^2} + \frac{d^2\chi}{dq_3^2}\right) + \frac{4\pi^2\nu_s^2}{c_1^2}\chi = 0, \tag{2}$$

---

* K. C. Kar und K. K. Mukherjee, ZS. f. Phys. **59**, 102, 1929.

** K. C. Kar und R. C. Mazumdar, ebenda **55**, 546, 1929.

*** K. C. Kar und K. K. Mukherjee, ebenda **60**, 243, 1930.

**** Dieselben, l. c. Man sieht leicht, daß durch Einsetzen des Wertes für $e^{\psi_s/kT}$, der dem Paulischen Verbot entspricht, aus (1) der folgende Ausdruck entsteht:

$$D_s = \frac{N}{\Phi}\chi \frac{1}{e^{-\frac{\psi + E_s}{kT}} + 1} \cdot e^{\pm 2\pi i \nu_s t}.$$

in der c_1 die Geschwindigkeit der Welle ist. Die Lösung der Differentialgleichung (2) ist in der Hydrodynamik wohlbekannt, wenn c_1 konstant und gleich $\sqrt{\frac{kT}{m}}$ ist. Aber für Phasenwellen ist die Geschwindigkeit nicht konstant; sie hat nahe einem Elektron den Wert $\sqrt{\frac{2(E-V)}{m}}$, wo V die veränderliche potentielle Energie des Elektrons oder des betrachteten Phasenpunktes ist. Es ist ganz klar, daß der obige Ausdruck für die Phasengeschwindigkeit gleich der tatsächlichen Geschwindigkeit ($\dot{q}$) des Elektrons oder des Phasenpunktes zu irgendeiner Zeit ist. Es ist in den früheren oben zitierten Arbeiten gezeigt worden, daß man mit diesem Geschwindigkeitsausdruck der χ-Wellen alle von Schrödinger gefundenen Ergebnisse ableiten kann.

Nun ist bei der Grundannahme der Kompressibilität des Phasenraumes stillschweigend die Voraussetzung gemacht worden, daß nur der Lagenraum kompressibel ist, und daß Kompressionswellen nur in diesem Raume entstehen können. Diese Beschränkung der Voraussetzung ist offensichtlich nicht gerechtfertigt. Wir wollen im folgenden daher annehmen, daß der Impulsraum gleichfalls kompressibel ist.

Wir wissen schon, daß die Geschwindigkeit der Wellen im Lagenraum gleich der Geschwindigkeit ($\dot{q}$) des Phasenpunktes in diesem Raume ist. So werden wir auf die naheliegende Annahme geführt, daß die Geschwindigkeit der Impulswelle gleich $\dot{p}$, der Geschwindigkeit des Phasenpunktes im Impulsraum ist. Nun gilt

$$p = \sqrt{2m(E-V)}. \tag{3}$$

Daraus folgt

$$\dot{p} = \frac{d}{dE}\sqrt{2m(E-V)} \cdot \frac{dE}{dt} = \frac{m}{\sqrt{2m(E-V)}} \frac{dE}{dt}. \tag{4}$$

Aus Gleichung (4) folgt sofort, daß, wenn die Gesamtenergie des Elektrons zeitlich konstant bleibt, die Impulswelle mit der Geschwindigkeit Null wandert. Mit anderen Worten, es entstehen keine Impulswellen, wenn z. B. ein Bohrsches Elektron auf einer stationären Bahn bleibt. Sowie aber ein Übergang von einer Bahn zu einer anderen auftritt, entstehen diese Wellen und wandern mit der durch (4) gegebenen Geschwindigkeit fort. Dies ist anders als im Lagenraum, wo Wellen auch entstehen, wenn ein Elektron in einer stationären Bahn bleibt.

Während eines Bohrschen Überganges gilt

$$\left.\begin{aligned} E &= E_0 e^{\pm \alpha t}, \\ r &= r_0 e^{\mp \alpha t}, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

wo r der Radius der Bohrschen Bahn und α eine sehr große Konstante ist. Setzen wir den Wert für dE/dt aus (5) in (4) ein, so ergibt sich für die Geschwindigkeit der Impulswellen

$$\dot{p} = \mp \frac{\alpha m E}{\sqrt{2m(E-V)}} \tag{6}$$

oder

$$\dot{p} = \mp \frac{\alpha' E}{\sqrt{2m(E-V)}} \tag{7}$$

mit $\alpha' = m\alpha$. Es ist sehr interessant, zu sehen, daß dieser Ausdruck für die Geschwindigkeit sich von dem Schrödingerschen nur um einen konstanten Faktor α' unterscheidet.

Gehen wir auf Gleichung (2) zurück, so haben wir für die entsprechende Gleichung für die Impulswellen

$$\left(\frac{d^2\chi}{dp_1^2} + \frac{d^2\chi}{dp_2^2} + \frac{d^2\chi}{dp_3^2}\right) + \frac{4\pi^2 \nu_s^2}{c_2^2}\chi = 0, \tag{8}$$

wo c_2, die Geschwindigkeit der Impulswellen gleich $\frac{\alpha' E}{\sqrt{2m(E-V)}}$ ist. Es möge hier darauf hingewiesen werden, daß für die Lagewellen die Frequenz (ν_s) gleich $2E_s/h$ gewählt worden ist, was der Frequenz der Bohrschen Bahn entspricht. Für die Impulswellen ist sie davon verschieden, nämlich gleich E_s/h, nach der Bohrschen Frequenzregel. Daher wird aus Gleichung (8)

$$\left(\frac{d^2\chi}{dp_1^2} + \frac{d^2\chi}{dp_2^2} + \frac{d^2\chi}{dp_3^2}\right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2 \alpha'^2}(E-V)\chi = 0. \tag{9}$$

Keplerproblem. In dem betrachteten Falle wird aus Gleichung (9)

$$\left(\frac{d^2\chi}{dp_1^2} + \frac{d^2\chi}{dp_2^2} + \frac{d^2\chi}{dp_3^2}\right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2 \alpha'^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\chi = 0. \tag{10}$$

In Polarkoordinaten p_r, Θ, φ hat die Lösung die Form

$$\chi = R \cdot P_l^m(\cos\Theta)\, e^{i m \varphi}, \tag{11}$$

wo R eine Funktion von p_r ist. Setzen wir das in Gleichung (10) ein, so erhalten wir als Differentialgleichung für R:

$$\frac{d^2R}{dp_r^2} + \frac{2}{p_r}\frac{dR}{dp_r} + \left(A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{p_r^2}\right)R = 0 \tag{12}$$

mit

$$A = \frac{8\pi^2 m}{\alpha'^2 h^2} E, \quad B = \frac{4\pi^2 m}{\alpha'^2 h^2} e^2, \quad C = -l(l+1).$$

Nach Gleichung (5) gilt $r = \pm \frac{1}{\alpha'} \cdot p_r$, und daher wird aus (12)

$$\frac{d^2R}{dp_r^2} + \frac{2}{p_r}\frac{dR}{dp_r} + \left(A \pm 2\frac{B'}{p_r} + \frac{C}{p_r^2}\right)R = 0 \tag{13}$$

mit

$$B' = \alpha' B.$$

Die Lösung dieser Gleichung (13) ist*

$$R = e^{-\varrho/2} \cdot v \tag{14}$$

mit

$$\varrho = 2\sqrt{-A} \cdot p_r$$

und

$$v = \sum a_\nu \varrho^{\nu+l} \quad \text{für } +B',$$

$$v = \sum \frac{a_{-\nu}}{\varrho^{\nu+l+1}} \quad \text{für } -B'**.$$

Damit v sowohl für $+B'$ als auch für $-B'$ ein Polynom wird, muß

$$\frac{B'}{\sqrt{-A}} = n \text{ (Hauptquantenzahl)} \tag{15}$$

oder

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2} \tag{16}$$

gelten, die wohlbekannte Bohrsche Beziehung.

Linearer Oszillator. Aus Gleichung (9) folgt für den linearen Oszillator (m wird gleich 1 gesetzt)

$$\frac{d^2\chi}{dp^2} + \frac{8\pi^2}{\alpha'^2 h^2}(E - 2\pi^2\nu^2 q^2)\chi = 0 \tag{17}$$

oder nach Gleichung (5)

$$\frac{d^2\chi}{dp^2} + \frac{8\pi^2}{\alpha'^2 h^2}\left(E - \frac{2\pi^2\nu^2 p^2}{\alpha'^2}\right)\chi = 0, \tag{18}$$

oder was dasselbe bedeutet:

$$\frac{d^2\chi}{dp^2} + (a - bp^2)\chi = 0 \tag{19}$$

mit

$$a = \frac{8\pi^2 E}{\alpha'^2 h^2}, \quad b = \frac{16\pi^4\nu^2}{\alpha'^4 h^2}.$$

---

* Vgl. A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband.
** K. C. Kar und K. K. Mukherjee, l. c.

Es war gezeigt worden, daß die entsprechenden χ-Wellen im Lagenraum durch

$$\frac{d^2\chi}{dq^2} + (a - bq^2)\chi = 0 \tag{20}$$

mit

$$a = \frac{2\pi^2 E}{h^2}, \quad b = \frac{4\pi^2\nu^2}{h^2}$$

gegeben waren. Die Lösungen sowohl von Gleichung (19) als auch von Gleichung (20) bilden die Hermiteschen Polynome. Für (19) sind die Eigenwerte der Energie

$$E_n = \frac{2n+1}{2} h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \ldots, \tag{21}$$

dagegen gilt für (20)

$$E_n = nh\nu, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{22}$$

Dieser Unterschied in den Werten für E_n ist sehr bemerkenswert. Vor kurzem wurde gezeigt*, daß die Plancksche Strahlungsformel selbst unter der Annahme korrekt abgeleitet werden kann, daß jede leere Zelle die Energie $\frac{1}{2} h\nu_s$ besitzt, und daß n Quanten, jedes mit der Energie $h\nu_s$, sich in jeder Zelle befinden können. Somit hat ein linearer Oszillator Energien, die durch Gleichung (22) gegeben sind, während die Phasenzellen Energien haben, die der Gleichung (21) entsprechen. Dies ist wahrscheinlich die Erklärung für den obigen Unterschied in den Eigenwerten von E.

Verallgemeinerte Statistik. Nachdem wir gezeigt haben, daß der Impulsraum kompressibel ist, müssen wir nun die früher entwickelte Statistik noch weiter verallgemeinern. Wir können dies einfach dadurch machen, daß wir in Gleichung (1) χ gleich $\chi_1 \cdot \chi_2$ setzen, wo $\chi_1(q)$ und $\chi_2(p)$ Funktionen nur der p bzw. nur der q sind. Damit wird die Phasendichte gleich

$$D_s = \frac{N}{\Phi} \cdot \chi_1 \chi_2 e^{\frac{\psi_s + \psi - E_s}{kT}} \cdot e^{\pm 2\pi i \nu_s t}; \tag{23}$$

hier genügen χ_1 und χ_2 den Gleichungen (2) bzw. (8), und ν_s ist gleich $2E_s/h$ bzw. E_s/h für χ_1 und χ_2.

Zum Schluß sei erwähnt, daß die Impulswellen nichts anderes als Strahlung sind; wenn also eine Impulswelle ein Elektron in einer Bahn

* K. C. Kar und K. K. Mukherjee, ZS. f. Phys. **56**, 286, 1929.

trifft, so springt es von dieser Bahn auf eine andere. Die Bahn, auf die das Elektron springt, ist natürlich durch die Energie der Impulswelle bestimmt, vielleicht auch durch ihre Phase im Augenblick des Zusammenstoßes. Identifizieren wir die χ_1-Wellen mit den Elektronen (beide haben dieselbe Geschwindigkeit $\sqrt{\frac{2(E-V)}{m}}$), so stellt dieser eben beschriebene Zusammenstoß nichts anderes dar, als den Zusammenstoß zwischen einer χ_1- und einer χ_2-Welle. Wenn wir die Brechungs- und Beugungsgesetze dieser χ_1- und χ_2-Wellen an ihrer Grenzfläche kennen werden, so werden wir damit den Schlüssel zu einer vollständigen Theorie der Klasse von Erscheinungen haben, die als Compton- und Ramaneffekt bekannt sind.

Calcutta, Physical Laboratory, Presidency College, Januar 1930.

Über das Resonanzspektrum des Schwefeldampfes.

Von **P. Swings** aus Lüttich, zurzeit in Warschau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1930.)

Mit Hilfe einer intensiven Beleuchtung ist eine eingehende Untersuchung des Resonanzspektrums des mit Quecksilberbogenlicht erregten Schwefeldampfes durchgeführt worden. Es ist gelungen, Dublettserien zu finden. Die äußerst komplizierte Struktur der Resonanzgruppen ist bei großer Dispersion untersucht und als Superposition mehrerer Dublettserien erklärt worden. Die relativen Intensitäten der einzelnen Komponenten der Rotationsdubletts weisen eine deutliche Änderung mit der Änderung des Druckes und der Temperatur des erregten Dampfes auf.

Das Resonanzspektrum des mit Quecksilberbogenlicht erregten zweiatomigen Schwefeldampfes ist von Rosen* untersucht worden, der nur eine von der Linie 3132 Hg erregte Serie ausgemessen hat, ohne übrigens die Resonanzgruppen völlig in Linien aufzulösen. Rosen stellte fest, daß auch die Quecksilberlinien 3126, 3022 und 2968 Resonanzserien erregen, deren Terme eine komplizierte Struktur haben. Die schwache Intensität des Resonanzleuchtens machte die Anwendung einer genügenden Dispersion unmöglich, um die verschiedenen Serien voneinander trennen zu können und die genauere Struktur der Resonanzgruppen aufzufinden. Neuerlich hat Kessel** auf die sehr komplizierte Struktur der Resonanzterme des Tellurdampfes hingewiesen, deren Erklärung sehr große Bedeutung haben könnte. Übrigens waren bisher im Schwefel die klassischen Rotationsdublettserien nicht bekannt, die Wood im Joddampf beobachtet hat.

Auf Anregung von Prof. Dr. St. Pieńkowski habe ich eine neue Methodik für sehr intensive Erregung des Dampfes ausgearbeitet, die es mir ermöglichte, das Resonanzspektrum der S_2-Molekeln eingehend zu untersuchen. Es gelang, Resonanzserien nicht nur mit den Quecksilberlinien 3132, 3126, 3022 und 2968 zu erregen, sondern auch mit der Linie 2894. Alle diese Serien konnten ausgemessen, berechnet und bei verschiedener Dispersion untersucht werden. Außerdem habe ich vier Rotationsdublettserien entdeckt, die von den Quecksilberlinien 3655, 3132, 3126 und 2968 erregt werden. Für jede dieser Serien konnte man die Rotationsquantenzahl der erregten Molekeln bestimmen. Andererseits war es möglich, durch Anwendung großer Dispersion (1 Å/mm) eine wahrscheinliche Erklärung

* B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 106, 1927.
** W. Kessel, C. R. **189**, 94, 1929.

der großen Kompliziertheit der Resonanzterme des S_2 zu geben. Endlich konnte durch Untersuchungen der Intensitätsänderung der Dublettkomponenten bei verschiedenen Dichten und Temperaturen des erregten Dampfes gezeigt werden, daß das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten bei der Emission der Dublettkomponenten eine Funktion der Dichte und der Temperatur ist.

Apparatur und Anordnung.

Das Quarzgefäß R, das den Schwefeldampf enthielt, war zylinderförmig, mit planparallelen Fenstern; die Dimensionen waren 6 cm Länge und 3 cm Durchmesser. Das Gefäß hatte ein 20 cm langes gebogenes Ansatzrohr, wie es in Fig. 1 gezeigt ist. Das Gefäß R befand sich in einem elektrischen Ofen (Temperaturofen), während das Ansatzrohr in einem zweiten Ofen (Druckofen) angeordnet war. Auf diese Weise konnten Temperatur und Druck des Dampfes unabhängig voneinander geregelt werden. Die Gestalt des Ansatzrohres gestattete die Anwendung von Diaphragmen, mittels welcher die thermische Strahlung des ersten Ofens von dem zweiten Ofen abgehalten wurde. Vor Einführung des Schwefels wurde das Gefäß aufs sorgfältigste durch längeres Aushitzen im Hochvakuum in einem elektrischen Ofen bei einer Temperatur von 800° C entgast. Die einzuführende Substanz wurde zuerst mehrmals langsam im Hochvakuum destilliert; das reinste Produkt wurde dann in das Gefäß R nach mehrmaligen Zwischendestillationen überdestilliert. Während aller Destillationen befand sich zwischen Pumpe und Destillationsgefäß eine in flüssige Luft getauchte U-Falle.

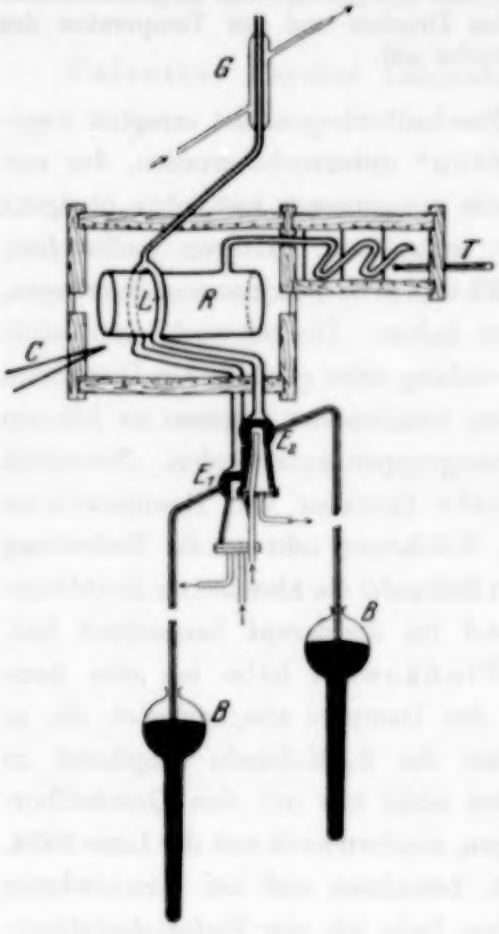


Fig. 1.

Die Quarzquecksilberlampe hatte die Form eines Ringes, wie man es in Fig. 1 ersieht. Sie umgab das Resonanzgefäß, befand sich also im

Innern des ersten Ofens. Die Lampe wurde durch Erhöhung beider Barometer B gezündet, wodurch das Quecksilber im oberen Teil des Ringes zur Berührung gebracht wurde. Man regelte dann die Barometerhöhe derart, daß das Quecksilber eben beide Eisenelektroden E_1 und E_2 bedeckte, die stets durch einen Wasserstrom gekühlt wurden. Diese intensive Wasserkühlung sicherte eine relativ kleine Hg-Dampfdichte im Innern der Lampe. Die Lampe war mit einer Diffusionspumpe verbunden; eine oberhalb der Lampe sich befindende Wasserkühlung G kondensierte den Hg-Dampf, der so in den Bogen zurückgeführt wurde. Die Lampe arbeitete sehr regelmäßig; es genügte, täglich einige Minuten zu pumpen, um sie den ganzen Tag brennen zu lassen. Es wurde ein Strom von 5 bis 15 Amp. angewendet, die Leistung konnte 1 kW betragen. Die Lampe beleuchtete das Resonanzgefäß sehr intensiv längs des Ringes und längs der zu beiden Elektroden führenden Röhren.

Unter diesen Bedingungen war die Resonanzstrahlung im sichtbaren Gebiet so intensiv, daß man die Änderungen der einzelnen Liniengruppen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken visuell feststellen konnte. Die Resonanzstrahlung wurde mittels einer Quarzlinse $f/2$ auf den Spalt des Spektrographen projiziert.

Im sichtbaren Spektralgebiet wurde gewöhnlich ein Glasspektrograph mit einer Dispersion von ungefähr 12 Å/mm bei $\lambda \sim 4200$ angewendet. Im Ultraviolett bediente ich mich hauptsächlich eines Quarzspektrographen mit der Dispersion von ungefähr 17 Å/mm bei $\lambda \sim 3200$. Bei Anwendung dieser Spektrographen dauerten die Expositionen einige Minuten. Bei kleinerer Dispersion (ungefähr 25 Å/mm bei $\lambda \sim 4200$) für das sichtbare Gebiet genügten 10 Sekunden Exposition auf Imperial Ortho Platten 1200 H. D., bei einer Stromstärke von 8 Amp. in der Quecksilberlampe.

Die große Intensität der Resonanzstrahlung ermöglichte auch, einen Spektrographen mit größerer Dispersion anzuwenden; ich habe einen Spektrographen, Type Gouy, von Jobin-Yvon, mit Glas- und Quarzoptik benutzt, dessen Dispersion in dem zu untersuchenden Gebiet von der Größenordnung 1 Å/mm war. Die Expositionsdauer betrug in diesem Falle 1 bis 10 Stunden.

Im allgemeinen ist das Resonanzspektrum des Schwefels sehr kompliziert. Das erklärt sich dadurch, daß neun Serien (fünf Multiplett- und vier Dublettserien) gleichzeitig von Quecksilberlinien, die ziemlich nahe beieinander liegen, erregt werden, und daß die Mehrzahl der Terme jeder Serie selbst aus einer Anzahl von Linien besteht.

Die Fluoreszenz des Schwefels beginnt bei einem Druck von ungefähr 1 mm bei etwa 250° C, steigt bis 400°, bleibt ziemlich konstant bis zu 600° und beginnt bei weiterer Temperaturerhöhung abzunehmen.

Aus einer langen Reihe von Aufnahmen habe ich einen ungefähren Überblick über die Totalintensität der Fluoreszenz im sichtbaren Gebiet abgeleitet, den die folgende Tabelle zeigt; die Intensitätsskale reicht von 1 bis 8 (1 äußerst schwach, 8 sehr intensiv).

Tabelle 1.

T	Druck	Int.	T	Druck	Int.
250°	6	1	580°	1	8
350	3	2	625	2,5	5
380	2,5	2—3	685	2,5	3—4
400	1	8	750	3	3
450	1	8	860	4	2—3
500	1	8	950	7	2
550	1	8			

Arbeitet man bei konstanter Temperatur ($400 \leqq T \leqq 600$), so bemerkt man, daß die sichtbare Fluoreszenz schon bei einem Druck von $p = 3 \cdot 10^{-3}$ mm bemerkbar wird, und man kann folgende Zahlenbeispiele angeben:

Tabelle 2.

p	J	p	J
0,003	1	5	8
0,05	3	10	8
0,1	4—5	27	5
0,4	6—7	50	4
0,6	8	100	3
0,8	8	300	2
1	8	500	1
2	8		

Dublettserien*.

In den folgenden Tabellen sind die gemessenen Werte der durch die Linien 3132, 3126, 2968 und 3655 Hg erregten Dublettserien mitgeteilt. Für die durch 3132 Hg erregte Serie sind nur die Messungen vom vierten positiven Term aus angegeben, da die drei ersten positiven Terme und die drei antistokesschen Glieder in den Bereich der Multipletts fallen, die ebenfalls durch 3132 erregt werden; mit einer mittelmäßigen Dispersion waren sie

* Die Ergebnisse bezüglich der Dublettserien sind teilweise in den Bull. de l' Acad. pol., Classe des Sciences (A) 1929, publiziert.

nicht sicher aufzufinden. Für die durch 3126 und 2968 Hg erregten Serien wurde mit dem sechsten bzw. elften positiven Term begonnen.

Tabelle 3. A. Dublettserie, erregt durch 3132 Hg.

ν	λ	$\Delta\nu$	Frequenzendifferenz	Intensität*
29 854 — 29 873	3349,7 — 3347,5	19	679	5
29 175 — 29 195	3425,2 — 3427,6	20		4
nicht gemessen			Mittelwert = 682	
sehr schwach, nicht gemessen				
27 130 — 27 150	3685,9 — 3683	20	666	3
26 464 — 26 484	3778,7 — 3775,8	20	Mittelwert = 648	1
sehr schwach, nicht gemessen				
25 167 — 25 187	3973,5 — 3970,3	20	649	2
nicht gemessen**		18 ungef.	640	?
23 879 — 23 897,6	4187,8 — 4184,5	18,6	Mittelwert = 629,5	1
schwach, nicht gemessen				
22 620,9 — 22 637,8	4420,7 — 4417,4	16,9	626	1
21 994,5 — 22 012,5	4546,6 — 4542,8	18	610	5
21 385,5 — 21 401,5	4676,1 — 4672,6	16		2
4 schwache, nicht gem. Terme				
		Mittelw.*** = 18		

Aus den gemessenen Werten und aus der Berechnung der Lage der zweiten Komponente des zur erregenden Linie gehörigen Dubletts scheint

Tabelle 4. B. Dublettserie, erregt durch 3126 Hg.

ν	λ	$\Delta\nu$	Frequenzendifferenz	Intensität
28 492 — 28 512	3509,7 — 3507,3	20		3
sehr schwach, nicht gemessen			Mittelwert = 649	
27 212,4 — ?****				
26 545,8 — 26 565,6	3767,1 — 3764,3	19,8	Mittelwert = 650	1
sehr schwach, nicht gemessen				
25 246,9 — 25 263	3960,9 — 3958,35	16,1	648,5	2
24 598 — 24 615	4065,3 — 4062,55	17	641	1
23 957 — 23 973,5	4174,15 — 4171,3	16,5	Mittelwert = 629	1
sehr schwach, nicht gemessen				
22 699,1 — 22 714,7	4405,4 — 4402,5	15,6	629	1
22 070,1 — 22 085,9	4531,4 — 4527,8	15,8	608,5	5
21 461,8 — 21 477,2	4659,5 — 4656,1	15,4		2
4 schwache, nicht gem. Terme				
		Mittelwert = 16		

* Visuell geschätzt.

** Die erste Komponente war überdeckt durch 4078 Hg; deshalb war eine genaue Messung schwierig.

*** Man muß den Messungen der Terme im sichtbaren Spektralgebiet viel größeres Vertrauen schenken als im Ultraviolett.

**** Durch 3663 Hg überdeckt.

hervorzugehen, daß der Teil der Linie 3132 Hg, der diese Serie erregt, zum R-Zweig des Absorptionsspektrums gehört; mit anderen Worten, daß während der Absorption die Rotationsquantenzahl von m nach $m-1$ springt.

Die Untersuchung bei großer Dispersion hat gezeigt, daß die zweite Komponente eine kleinere Wellenlänge als die erregende Linie hat; der Teil der Linie 3126, der diese Serie erregt, gehört also dem R-Zweig des Absorptionsspektrums an.

Tabelle 5. C. Dublettserie, erregt durch 2968 Hg.

ν	λ	$\Delta\nu$	Frequenzendifferenz	Intensität
sehr schwach, ung. 26 765	ung. 3736			0,5
sehr schwach, ung. 26 100	ung. 3831		~ 665	0,5
25 439,5 — 25 454,4	3930,9 — 3928,6	14,9	~ 653	4
24 786,9 — 24 801,6	4034,4 — 4032	14,7	653	2
sehr schwach, nicht gemessen			Mittelwert = 646	
23 494,1 — 23 508,9	4256,4 — 4253,7	14,8		2
22 861,9 — 22 877,9	4374,1 — 4371	16	631,6	1
22 233,6 — 22 249,2	4497,7 — 4494,5	15,7	628,5	3
21 603 — 21 623*	4629 — 4624,4	20	627	0,5
		Mittelwert = 16		

Tabelle 6.

D. Dublettserie, erregt durch 3655 Hg (oder durch 3650 Hg).

ν	λ	$\Delta\nu$	Frequenzendifferenz	Intensität
	Antistokessche Terme.			
28 748 — 28 782	3478,5 — 3474,4	34	702	1
28 046 — 28 080	3565,6 — 3561,3	34		2
	Positive Terme.			
26 675 — 26 707	3748,9 — 3744,4	32	679	3
25 995 — 26 030	3846,9 — 3841,7	35	675	5
25 320 — 25 353	3949,4 — 3944,3	33	700	6
24 621 — 24 654	4061,6 — 4056,1	33	664	2
23 957 — 23 989	4174,1 — 4168,5	32	625	5
23 332 — 23 365	4285,9 — 4279,9	33		2
		Mittelwert = 35		

Man kann nicht mit Bestimmtheit sagen, ob die erregende Linie 3655 ist (in diesem Falle würde die Absorptionslinie 3655 einem R-Zweige angehören) oder 3650 (die zu einem P-Zweige gehören würde).

* Nicht genau gemessen.

Erregungsbedingungen. Die Serien A und B, die schon bei $p = 0{,}05$ mm beobachtbar sind, werden sehr intensiv bei $0{,}5 < p < 20$ mm und sind bis $p = 500$ mm vorhanden. Die Serie C, die bei niedrigen Drucken ($p < 1$ mm) intensiver als die beiden anderen ist, klingt bei $p > 1$ mm sehr schnell ab. Was die Serie D anbelangt, so ist sie sehr intensiv bei Temperaturen zwischen 600 und 800° C und bei Drucken von der Größenordnung 15 bis 20 mm; sie erscheint sehr schwach bei $p = 1$ mm, wenn die anderen Serien gerade ihre maximale Intensität haben.

Bestimmung der Rotationsquantenzahlen. Die Frequenzdifferenzen der Dublettkomponenten der obigen Serien sind:

1. für die Serien, erregt durch 3132, 3126, 2968 Hg: $\Delta\nu = 16\ \mathrm{cm}^{-1}$ ungefähr;
2. für die Serie erregt durch 3655 Hg: $\Delta\nu = 33\ \mathrm{cm}^{-1}$ ungefähr.

Um sicher zu sein, daß diese Dubletts nicht benachbarten Resonanzserien angehören, habe ich sie bei großer Dispersion (1 Å/mm) untersucht; die beiden Komponenten der Dubletts wurden nicht aufgelöst; es ist also sicher, daß man es hier mit Rotationsdubletts zu tun hat.

Andererseits kann man aus den Messungen von Henri und Teves sofort berechnen, daß die Entfernung $\Delta\nu$ zwischen den Rotationsdublettkomponenten bei S_2

$$\Delta\nu = 8{,}1\,m\ \mathrm{cm}^{-1}\ \text{ungefähr}$$

sein muß, wo m die Rotationsquantenzahl der erregten Molekel ist. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß die Serien A, B und C der Rotationsquantenzahl 2 der erregten Molekel entsprechen, die Serie D aber der Quantenzahl 4.

Multiplettserien.

Außer den Multiplettserien, deren Struktur sich ziemlich einfach gezeigt hat und die zwei verschiedenen Erregungsmöglichkeiten entsprechen, sind auf den Aufnahmen andere kompliziertere Liniengruppen zu sehen, die aber auch sicher Serien von multiplen Termen bilden. Die Untersuchung bei großer Dispersion zeigt sehr deutlich ihre große Kompliziertheit; so z. B. hat eine Gruppe 31 Linien (siehe weiter unten). Durch die benutzte intensive Erregung war es möglich, fünf dieser Serien, die durch die Linien 3132 (A), 3126 (B), 3022 (C), 2968 (D) und 2894 (E) erregt wurden, untersuchen zu können. Als Beispiel sei hier ein Überblick über drei solche Serien, nämlich die durch 3132, 3126 und 2968 Hg erregten, gegeben.

Multiplettserie, erregt durch die Linie 3132 Hg*. Diese Serie, die die intensivste ist, erstreckt sich sehr weit ins sichtbare Spektrum. Man hat drei antistokessche Gruppen (die dritte Gruppe ist äußerst schwach) und 20 positive Gruppen beobachtet.

Tabelle 7.

	Charakterisierung des Spektrums bei mittelmäßiger Dispersion	Frequenzen, ν	Intensitäten der Komponenten **	Gesamtintensitäten
	Antistokessche Gruppen.			
1	6 Linien	von 32 620 bis 32 690	unregelmäßig	7
2	4 Linien	von 33 355 bis 33 413	unregelmäßig	7
3	4 sehr schwache Linien	um 34 040	gleich	1
	Positive Gruppen.			
0	s. weiter unten (große Dispersion)			8
1	s. weiter unten (große Dispersion)	von 31 188 bis 31 250		7
2	4 starke und viel schwache Linien	von 30 495 bis 30 550	gleich	3
3	6 starke und viel schwache Linien	von 29 790 bis 29 853	unregelmäßig	5
4	4 starke und viel schwache Linien	von 29 102 bis 29 162	gleich	6
5	6 starke und viel schwache Linien	28 404, 28 432, 28 449, 28 464, 28 477, 28 495	3–1–1–1–1–2	5
6	4 Linien	von 27 732 bis 27 805	unregelmäßig	3
7	4 Linien	von 27 083 bis 27 153	unregelmäßig	3
8	4 Linien	von 26 400 bis 26 465	gleich	5
9	5 Linien	von 25 721 bis 25 783	unregelmäßig	4
10	3 schwache Linien (um 3984 Hg)	von 25 075 bis 25 112	unregelmäßig	1
11	4 Linien	von 24 447 bis 24 479	unregelmäßig	2
12	6 starke und viel schwache Linien	23 781, 23 787, 23 803, 23 812, 23 816, 23 829	ung. gleich	6
13	5 starke und viel schwache Linien	23 129, 23 147, 23 162, 23 177, 23 192	4–3–5–4–4	7
14	6 Linien	22 510, 22 514, 22 525, 22 535, 22 540, 22 555	1,5–2–1–0,5 –1–2	3
15	sehr schwach, nicht gemessen			1
16	4 starke und 1 schwache Linie	21 241, 21 255, 21 269, 21 283, 21 298	1–1,5–0,5–3–3	4
17	4 Linien	20 639, 20 652, 20 671, 20 685	1,5–1–2–2	3 3
18	4 Linien	um 20 070		2—3
19 20	schwach, 4 Linien	nicht gemessen	siehe 17 und 18	2

Mit großer Dispersion wurden die erste antistokessche Gruppe und auch die positiven Terme Nr. 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12, 13 beobachtet; bei allen wurden außer den in der Tabelle angegebenen Linien zahlreiche schwächere Linien beobachtet.

* Die Linie 3132 Hg ist übrigens ein Dublett, dessen gleich intensive Komponenten eine Entfernung von $\Delta\nu = 2{,}9\ \mathrm{cm}^{-1}$ haben; siehe weiter unten die Untersuchung bei großer Dispersion.

** Die relativen Intensitäten ändern sich mit Druck und Temperatur.

Multiplettserie, erregt durch die Linie 3126 Hg. In dieser Serie wurden 3 antistokessche Gruppen (die dritte ist kaum feststellbar) und 13 positive Gruppen beobachtet. Von der 13. Gruppe an sind die Intensitäten so schwach, daß eine Messung nicht möglich ist.

Tabelle 8.

	Charakterisierung des Spektrums bei mittelmäßiger Dispersion	Frequenzen, ν	Intensitäten der Komponenten*	Gesamtintensitäten
	Antistokessche Gruppen.			
1	2 starke und 1 schwache Linie	32 704, 32 729, 32 760	4–4–1	4
2	2 starke und 1 schwache Linie	33 414, 33 437, ?	4–4–1	4
3	breit und äußerst schwach	um 34 100		0,5
	Positive Gruppen.			
0	s. weiter unten (große Dispersion)			
1	s. weiter unten (große Dispersion)	von 31 278 bis 31 367		4
2	2 starke u. mehr. schwache Linien	30 586, 30614	3–3	3
3	2 Linien	um 3342 Hg	1–1	1
4	2 starke und 1 schwache Linie	29 194, 29 226, 29 251	3–3–2	4
5	4 Linien	28 527, 28 550, 28 572, 28 598	6–2–2–3	3
6	4 Linien	von 27 830 bis 27 900	gleich	2
7	2 starke und 1 schwächere Linie	27 212, 27 235; 3. Linie bei 3663 Hg	3–3–2	4
8	2 Linien	26 464, 26 486	1–1	1
9	sehr schwach	nicht gemessen		0
10				0
11	4 Linien	von 24 533 bis 24 564	gleich	2
12	4 Linien	von 23 900 bis 23 937		1
13	sehr schwach	nicht gemessen		0,5

Multiplettserie, erregt durch die Linie 2968 Hg. In dieser Serie wurden eine antistokessche und neun positive Gruppen beobachtet.

Tabelle 9.

	Charakterisierung des Spektrums bei mittelmäßiger Dispersion	Frequenzen, ν	Intensitäten der Komponenten*	Gesamtintensitäten
	Antistokessche Gruppe.			
1	3 Linien	34 331, 34 381, 34 429	4–4–2	4
	Positive Gruppen.			
1	5 Linien	von 33 059 bis 32 934	unregelmäßig	6
2	6 starke u. mehr. schwache Linien	32 219, 32 244, 32 268, 32 290, 32 318, 32 352	unregelmäßig	5
3	s. weiter unten (große Dispersion)			4
4	5 Linien	von 30 842 bis 30 940	2–2–2–1–3	3
5	6 Linien	von 30 155 bis 30 230	unregelmäßig	4
6	4 Linien	29 495, 29 536, 29 560, 29 576	2–2–5–5	5
7	kompakte Gruppe	von 28 652 bis 28 710		4
8	3 Linien	27 932, 27 958, 27 987	gleich	3
9	?	um 3655 Hg		

* Die relativen Intensitäten ändern sich mit Druck und Temperatur.

Struktur der Resonanzgruppen. Untersuchung mit großer Dispersion.

Ich habe schon* die große Kompliziertheit der Resonanzgruppen des S_2 hervorgehoben, die auftritt, wenn man sie bei großer Dispersion untersucht. In der erwähnten Arbeit habe ich eine Tabelle für die 31 Linien, die die 13. positive Gruppe der Multiplettserie *A* (erregt durch 3132 Hg) bilden, angegeben. In Fig. 2 ist ein Mikrophotogramm dieser Gruppe dargestellt.

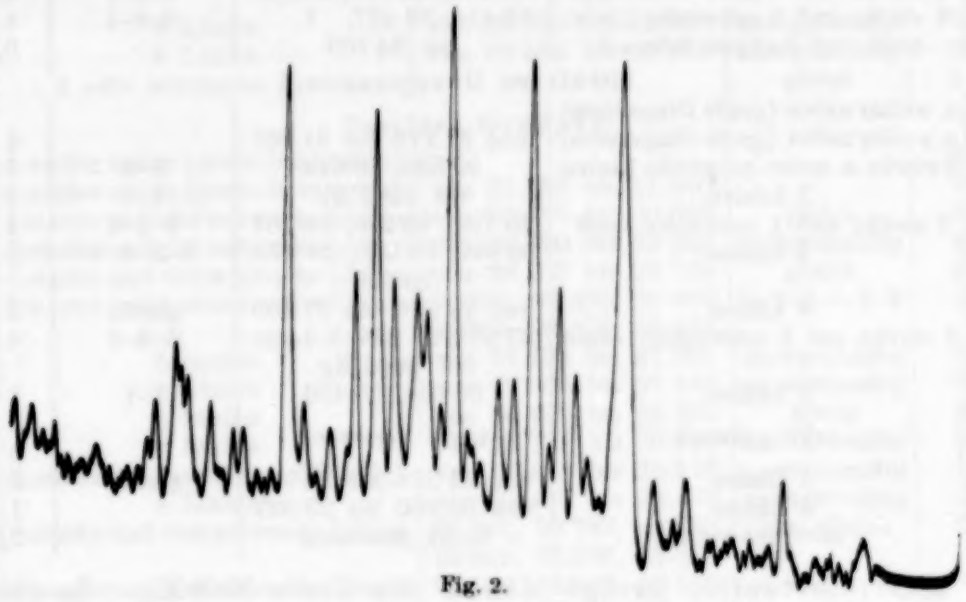


Fig. 2.

Die komplizierte Struktur ist ähnlich derjenigen, die Kessel am Tellur beobachtet hat** (bei S_2 ist sie noch ausgeprägter).

Diese Kompliziertheit legt den Gedanken nahe, daß die resonierenden Molekeln auch komplizierten Aufbau haben (z. B. mit mehreren Trägheitsmomenten), oder auch, daß sekundäre Erregung vorhanden ist.

Um den Ursprung der Resonanzmultipletts zu finden, habe ich mehrere Gruppen bei großer Dispersion untersucht, hauptsächlich in der Nachbarschaft der Linien 3132 und 3126 (die die intensivsten Serien geben) und auch die positiven Gruppen Nr. 1 von der Serie *A*, 1 von der Serie *B* und 3 von der Serie *D*.

---

* Bull. Acad. Polonaise (A) 1929.

** W. Kessel, C. R. **189**, 94, 1929 und Sprawozdania i Prace Polskiego Tow. Fiz. **4** [2], 183, 1929.

I. Umgebung der Linien 3132 und 3126.

Anstatt die Photographie zu reproduzieren, wobei die Feinheit der Linien nicht zum Vorschein kommt, gebe ich in Fig. 3 das Mikrophotogramm des Spektralgebiets zwischen 3126 Hg und die erste positive Gruppe der Multiplettserie A wieder. Aus diesem ersieht man deutlich die komplexe Struktur des Resonanzspektrums.

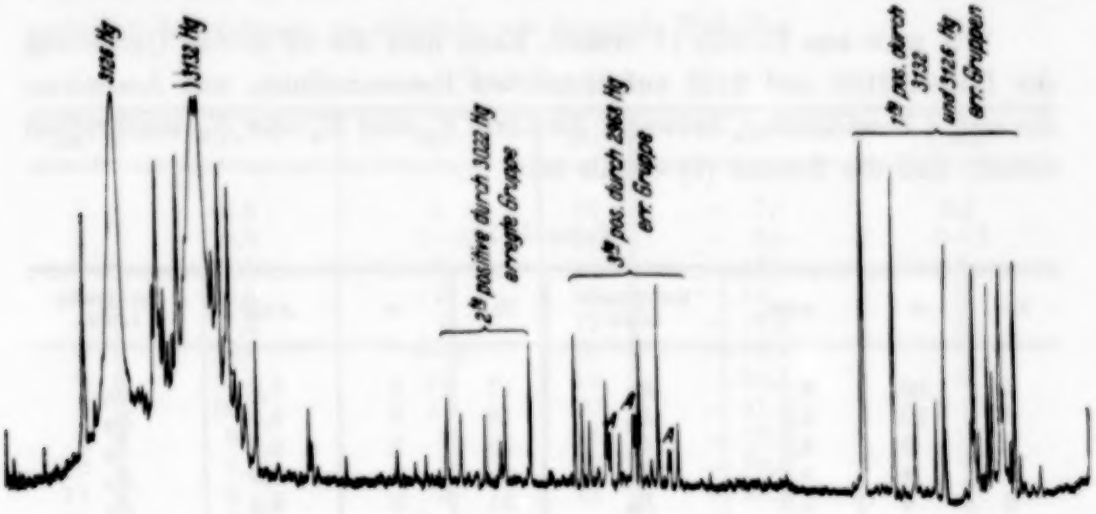

3126 Hg
3132 Hg
2te positive durch 3022 Hg erregte Gruppe
3te pos. durch 2968 Hg err. Gruppe
1te pos. durch 3132 und 3126 Hg err. Gruppen

Fig. 3.

Die Linie 3132 ist ein Dublett, dessen Komponenten E_1 und E_2 sich voneinander um 2,9 cm^{-1} unterscheiden ($\nu = 31929$ und 31931,9). Nennen wir E_3 die Linie 3126 ($\nu = 31992$) und seien $\Delta\nu$ die Differenzen zwischen den Wellenzahlen der im Resonanzspektrum beobachteten Linien und der Wellenzahl der langwelligeren Komponente E_1 der Hg-Linie 3132. Die verschiedenen Linien sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 10.

Nr.	$\Delta\nu$	Intensitäten	Nr.	$\Delta\nu$	Intensitäten
1	81,8	1	Hg E_2	— 2,9	20
2	80	2	15	— 9,4	2 } A
3	41,5	3	16	— 11,1	2 }
4	32,6	1	17	— 15,6	5
5	28,6	1	18	— 19,3	2
6	24,6	1	19	— 22,5	2
7	20,2	5	20	— 25,6	3
8	18,8	1 } A	21	— 28,3	2
9	17,1	1 }	22	— 30,6	5
10	13,2	6	23	— 32,4	2 } A
11	11,8	1 } A	24	— 34,1	2 }
12	9,9	1 }	Hg E_3	— 63	20
13	8	3	25	— 79	1
14	5,5	1	26	— 86	5
Hg E_1	0	20	27	— 87,5	2

Andererseits wissen wir, daß der Abstand der Rotationsdublettkomponenten im Resonanzspektrum des Schwefels ungefähr durch die Formel

$$\Delta \nu = 8{,}1\, m \text{ cm}^{-1} \qquad (1)$$

gegeben ist, wobei m die Rotationsquantenzahl des erregten Moleküls bedeutet.

Wie man aus Tabelle 11 ersieht, kann man die 27 in der Umgebung der Linien 3132 und 3126 aufgefundenen Resonanzlinien, mit Ausnahme der mit A bezeichneten, entweder der Linie E_1 oder E_2 oder E_3 zuschreiben derart, daß die Formel (1) erfüllt ist.

Tabelle 11.

Nr.	m	$\Delta\nu/m$	Erregende Linie	Nr.	m	$\Delta\nu/m$	Erregende Linie
1	10	8,2	E_1	17	2	7,8	E_1
2	10	8,3	E_2	18	2	8,2	E_2
3	5	8,2	E_1	19	5	8,1	E_3
4	4	8,1	E_1	20	3	8,5	E_1
5	4	7,9	E_2	21	3	8,4	E_2
6	3	8,2	E_1	22	4	8,1	E_3
7	3	7,7	E_2	25	2	8	E_3
10	2	8,05	E_3	26	3	7,7	E_3
13	1	8	E_1	27	—	—	E_1 oder E_3
14	1	8,4	E_2				

Der mittlere Wert von $\Delta\nu/m$ ist gleich 8,07.

Die mit A bezeichneten Linien sind Dubletts, deren Abstand 1,7 cm^{-1} beträgt und deren Komponenten von gleicher Intensität sind. Es ist unmöglich, manche dieser Dubletts, die auch in anderen Resonanzgruppen mit im Mittel demselben Abstand* wiedergefunden werden, irgendwie einzuordnen. Wie die Mikrophotometerkurve zeigt, sind diese Dublettlinien besonders deutlich sichtbar in der dritten positiven, durch 2968 erregten Gruppe.

Ich kann bis jetzt keine befriedigende Erklärung dieser Linien geben. Sie können nicht von der gleichzeitigen Erregung durch die Linien E_1 und E_2 stammen, da der Abstand $E_1E_2 = 2{,}9$ cm^{-1} ist. Andererseits ist keine der erregenden Linien ein Dublett von dem ungefähren Abstand 1,7 cm^{-1}, die Dubletts von kleinstem Abstand sind 3132 ($\Delta\nu = 2{,}9$ cm^{-1})

* Messungen verschiedener A-Dubletts haben gegeben: $\Delta\nu$ = 1,7, 1,9, 1,7, 1,7, 1,6, 1,7, 1,75, 1,5, 1,5.

und 2968 ($\Delta\nu = 3{,}4\,\mathrm{cm}^{-1}$). Die Isotopen scheinen ebenfalls die besprochenen Dubletts A nicht deuten zu können*.

II. Erste positive Gruppe der durch die Hg-Linien 3132 und 3126 erregten Multiplettserien.

Wenn wir mit $\Delta\nu$ die Wellenzahldifferenzen zwischen den verschiedenen Linien und einer von ihnen, die ziemlich starke Intensität aufweist, bezeichnen, so erhalten wir folgende Tabelle:

Tabelle 12.

Nr.	$\Delta\nu$	Int.	Nr.	$\Delta\nu$	Int.
1	41,9	1	13	— 7,6	2 *d*
2	25,9	1—2	14	— 9,5	0—1
3	21,5	5	15	— 11,1	5
4	20,6	2	16	— 12	2
5	17,8	1	17	— 13,5	2
6	16,1	0—1	18	— 33,2	6
7	11,8	2 *d*	19	— 35,3	2
8	10,3	2 *s*	20	— 41,8	2—3
9	9,4	5	21	— 58,2	2
10	3,3	3	22	— 74,9	7
11	0	5	23	— 98,5	7
12	— 2,75	0—1			

Die Einordnung in Rotationsdubletts kann nicht auf Grund der Intensität der Linien durchgeführt werden, die ja von der Reabsorption abhängt und sich auch mit dem Druck ändert (siehe weiter unten). Bei der Einordnung in Dubletts müssen folgende Bedingungen beachtet werden:

1. $\Delta\nu/m$ muß ungefähr 8,1 betragen;

2. es kann nicht mehr als sechs Dubletts einer bestimmten Quantenzahl geben (es gibt drei erregende Linien: E_1, E_2 und E_3).

Die Linie E_3 scheint durch die Linie Nr. 22 ersetzt zu sein, so daß man die Einordnung erhält:

$m = 5$ $\quad \frac{\Delta\nu}{5} = 7{,}9$

$m = 4$ $\quad \frac{\Delta\nu}{4} = 8{,}25$

$m = 2$ $\quad \frac{\Delta\nu}{2} = 8{,}3$

$m = 3$ $\quad \frac{\Delta\nu}{3} = 7{,}9$

* Wenn man es hier mit Rotationsdubletts zu tun hätte, so wäre das entsprechende Trägheitsmoment

$$J_1 = 63 \cdot 10^{-40}\, m'.$$

Für $m' = 1$ ist J_1 mehr als viermal größer als das Trägheitsmoment von S_2.

Die anderen Linien ordnen sich wie folgt:

$$9 \begin{cases} 2 & m = 2 \quad \frac{\Delta v}{2} = 8{,}2 \\ 5 & m = 1 \quad \frac{\Delta v}{1} = 8{,}4 \end{cases} \qquad 10\text{—}7 \quad m = 1 \quad \frac{\Delta v}{1} = 8{,}5$$

$$11 \begin{cases} 1 & m = 5 \quad \frac{\Delta v}{5} = 8{,}2 \\ 13 & m = 1 \quad \frac{\Delta v}{1} = 7{,}6 \end{cases} \qquad 15 \begin{cases} 4 & m = 4 \quad \frac{\Delta v}{4} = 7{,}9 \\ 12 & m = 1 \quad \frac{\Delta v}{1} = 8{,}3 \end{cases}$$

$$16\text{—}3 \quad m = 4 \quad \frac{\Delta v}{4} = 8{,}3$$

$$17\text{—}8 \quad m = 3 \quad \frac{\Delta v}{3} = 7{,}9$$

$$18 \begin{cases} 6 & m = 6 \quad \frac{\Delta v}{6} = 8{,}2 \\ 14 & m = 3 \quad \frac{\Delta v}{3} = 7{,}9 \end{cases}$$

Diese Zusammenstellung ist nicht die einzig mögliche, und manche Linien könnten selbstverständlich in andere Dubletts eingruppiert werden.

III. Dritte positive Gruppe der durch die Hg-Linie 2968 erregten Multiplettserie.

Für diese Gruppe haben wir folgende Tabelle:

Tabelle 13.

Nr.	$\Delta\nu$	Int.	Nr.	$\Delta\nu$	Int.
1	39	0—1	10	— 21,9	0
2	14,9	1—2	11	— 28	2
3	9,1	1	12	— 34,4	2 A
4	7,6	1 A	13	— 35,9	2 A
5	0	6	14	— 37,65	3
6	— 5,6	1	15	— 49,6	2
7	— 13,95	4	16	— 55,2	2—3
8	— 16,7	2	17	— 60,9	4
9	— 18,2	2 A			

Die drei Dubletts A sind auf der Mikrophotometerkurve sichtbar. Wenn man von ihnen absieht, kann man folgende Gruppierung erhalten:

7	6	$m = 1$	$\frac{\Delta\nu}{1} = 8{,}3$	5	16	$m = 7$	$\frac{\Delta\nu}{7} = 7{,}9$
	10	$m = 1$	$\frac{\Delta\nu}{1} = 8$		1	$m = 5$	$\frac{\Delta\nu}{5} = 7{,}8$
	14	$m = 3$	$\frac{\Delta\nu}{3} = 7{,}9$				
15—2		$m = 8$	$\frac{\Delta\nu}{8} = 8{,}1$	11—17		$m = 4$	$\frac{\Delta\nu}{4} = 8{,}2$

Die hier angegebene Einordnung scheint dafür zu sprechen, daß, mit Ausnahme der Dubletts A, die Komplexität des S_2-Resonanzspektrums durch die Überlagerung einiger Rotationsterme bedingt ist.

Die nächstliegende Erklärung dieser Vielfachheit der Rotationsterme ist, daß die erregende Linie mehrere zu verschiedenen Rotationszuständen gehörende Absorptionslinien überdeckt.

Für einige der schwachen Linien ist es vielleicht auch möglich, ihren Ursprung in Zusammenstößen zu suchen, da das Auswahlprinzip in diesem Falle nicht anwendbar ist*.

Aus den durchgeführten Betrachtungen ersieht man, daß es zur befriedigenden Deutung der Komplexstruktur der Resonanzterme nicht notwendig ist, zusammengesetzte Mechanismen oder komplizierten Aufbau der S_2-Molekel heranzuziehen.

Änderungen des Resonanzspektrums mit dem Druck und der Temperatur. Ich habe schon vorher erwähnt, daß die verschiedenen Dublettserien ihre maximalen Intensitäten unter verschiedenen Bedingungen aufweisen. Den Unterschied zwischen den Dublettserien A, B und C illustriert die beigefügte Mikrophotometerkurve (Fig. 4 und 4a). Bei $p = 1$ mm ist die Serie C intensiver als die Serien A und B; im Gegensatz dazu ist sie bei $p = 10$ mm die schwächste.

Der Einfluß der Temperatur, obwohl deutlich beobachtbar, ist viel weniger ausgeprägt als der Druckeinfluß. Bei konstantem Druck ruft ein Zuwachs der Temperatur ($400 \leqq T \leqq 600$) eine Schwächung der Serie C

* Die Arbeiten von Wood und Loomis haben gezeigt, daß die Rotationsniveaus leicht durch Stöße modifiziert werden können.

im Vergleich zu den Serien A und B hervor. Für $p \sim 1$ mm und bei $T = 400^0$ C ist die Serie C intensiver als A und B; bei $p \sim 1$ mm und $T = 580^0$ C sind die Intensitäten der drei Serien ungefähr gleich.

Doch weitaus interessanter ist die Änderung der relativen Intensitäten der einzelnen Komponenten der Rotationsdubletts. Ich habe auf diese Änderung schon vor einigen Monaten hingewiesen*, und jetzt habe ich

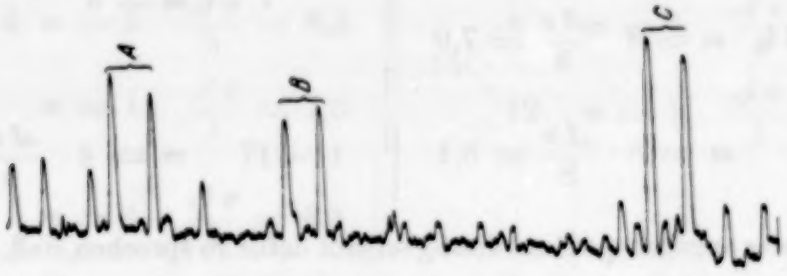


Fig. 4.

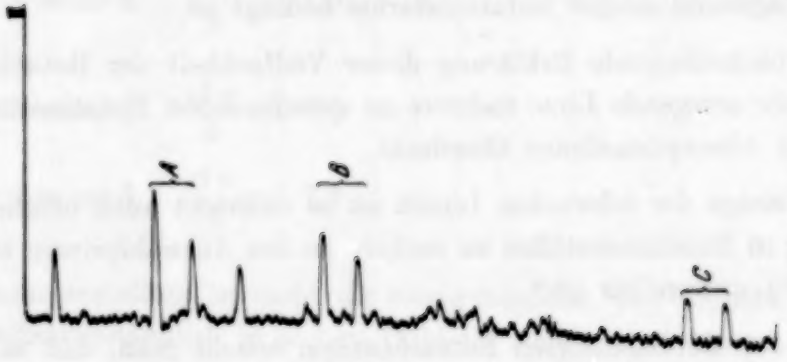


Fig. 4a.

systematische Untersuchungen darüber durchgeführt**. Die Änderung findet gleichzeitig bei allen Termen derselben Serie statt; bei allen Serien ist diese Änderung übrigens nicht beobachtbar.

Die weitaus typischsten Beispiele geben die Dublettserien, welche von 3132 Hg (Serie A) und 3126 Hg (Serie B) erregt werden. Besonders habe ich die Änderungen der Dubletts 4546 bis 4543 (Dublett A) und 4531 bis 4528 (Dublett B) verfolgt. Um die besten photometrischen Bedingungen zu haben, habe ich die Dubletts A und B auf derselben Platte aufgenommen, bei gleichbleibenden übrigen Bedingungen; die benutzte Dispersion war ungefähr 1 Å/mm und der Druck $p = 1$ mm und $p = 10$ mm. Nachher wurden Mikrophotometerkurven mit einem Mollschen Mikrophotometer aufgenommen (Fig. 4).

---

* P. Swings, Bull. Acad. Pol. (A) 1929.
** P. Swings, C. R. **190**, Februar 1930.

Diese Kurven zeigen deutlich, daß in dem Dublett A die Intensität der langwelligeren Komponente C_1 relativ zur Intensität der kurzwelligeren Komponente C_2 wächst, wenn der Druck zunimmt. Bei dem Dublett B ist bei niedrigem Druck ($p = 1$ mm) die Komponente C_2 die intensivere, bei höherem Druck ($p = 10$ mm) dagegen C_1.

Die Untersuchung einer Anzahl Aufnahmen gestattet folgende Schlüsse über die Serie A zu ziehen:

1. bei $p \leqq 1$ mm sind die Komponenten ungefähr gleich intensiv;
2. mit wachsendem p wird C_1 immer intensiver im Vergleich zu C_2;
3. bei $p \geqq 50$ mm ist die Komponente C_1 viel intensiver als C_2.

Ähnliche Änderungen treten auch bei der Serie B auf.

Es entsteht die Frage, ob diese Änderungen nicht durch Reabsorption in dem Schwefeldampf hervorgerufen sein können? Die Erklärung ist nicht sehr wahrscheinlich, denn die Änderung der relativen Intensitäten erfolgt in dem gleichen Sinne bei allen Dubletts derselben Serie und entspricht nicht dem Absorptionsspektrum des Schwefels, das wir kennen.

Dessenungeachtet habe ich, um den Einfluß der Reabsorption zu untersuchen, folgenden Versuch angestellt. Zwischen dem Resonanzgefäß T_1 und dem Spektrographen wurde in dem ersten Ofen ein zweites zylindrisches Gefäß T_2 mit planparallelen Fenstern gebracht, das auch Schwefeldampf enthielt. Der Druck in diesem zweiten Gefäß konnte ebenfalls mittels eines Ansatzrohres geändert werden. Mittels Diaphragmen wurde eine Erregung des Schwefeldampfes in T_2 von dem Quecksilberbogen unmöglich gemacht; in solcher Weise diente T_2 ausschließlich als Absorptionsgefäß. Der Druck des Schwefeldampfes im Gefäß T_1 betrug ungefähr 1 mm; in T_2 dagegen wurde der Druck von 5 bis 20 mm geändert. Die Zwischenschaltung des Gefäßes T_2 rief keine Änderung der relativen Intensitäten der Komponenten C_1 und C_2 hervor.

Diese Ergebnisse zeigen, daß das Verhältnis der Emissionswahrscheinlichkeiten der einzelnen Komponenten vom Druck abhängt.

Mit anderen Worten, die Wahrscheinlichkeit für den Übergang der erregten Molekel von der Rotationsquantenzahl m zu $m - 1$, ist nicht gleich der Wahrscheinlichkeit des Überganges von m zu $m + 1$, und das Verhältnis dieser Wahrscheinlichkeiten ist vom Druck abhängig.

Eine Erhöhung der Temperatur des Dampfes bei konstanter Dichte ruft einen analogen, nur viel weniger ausgeprägten Effekt hervor. Aus dem Vergleich der Resonanzspektra bei 400° C und bei 580° C — bei gleich-

bleibenden anderen Bedingungen — kann man ersehen, daß die langwelligere Komponente im Vergleich zur kurzwelligeren Komponente intensiver wird.

Eine analoge Änderung, doch in viel kleinerem Maße, kann man bei Änderung des Druckes in den Multipletts beobachten. So z. B. wird in dem Sextuplett (4205,5 — 4196,6) (12. Gruppe der Multiplettserie *A*) mit wachsendem Druck der Unterschied zwischen den Intensitäten der mittleren und der Randlinien immer ausgeprägter. Doch konnte man daraus keine bestimmten Folgerungen ziehen, wie bei den Dubletts *A* und *B*, denn wie schon gesagt, scheinen die Multipletts durch Superposition mehrerer Serien hervorgerufen zu sein, und diese verschiedenen Serien können ihre relative Intensität mit dem Drucke ändern.

Mit wachsendem Druck und wegen der Reabsorption verschwindet der extreme violette Teil viel schneller als der langwelligere Teil. Diese Reabsorption wurde mit Hilfe des vorhin erwähnten Absorptionsrohres untersucht. So z. B. sind bei $p \sim 1$ mm die Intensitäten der 12. und 13. Gruppe, die durch 3132 erregt wurden, ungefähr gleich. Bei $p > 10$ mm verschwindet die 12. Gruppe viel schneller als die 13. Deswegen glaubten MacLennan, Walerstein und Smith*, daß die Erregung der Schwefelmolekeln bei $\lambda = 4050$ stattfindet, denn sie arbeiteten mit gesättigtem Schwefeldampf, d. h. bei Drucken über 20 mm.

Ergebnisse. Das Resonanzspektrum des Schwefels ist eingehend untersucht worden mit Hilfe eines Quecksilberbogens von besonderer Konstruktion, der eine sehr intensive Beleuchtung des Dampfes gestattete.

Es wurden vier Dublettserien erhalten, die mit den Linien 3132, 3126, 2968 und 3655 erregt werden. In den drei mit 3132, 3126 und 2968 Hg erregten Serien ist die Entfernung der Dublettkomponenten ungefähr $\Delta\nu = 16\ \mathrm{cm}^{-1}$; diese Serien entsprechen der Rotationsquantenzahl $m = 2$ für die erregte Molekel S_2. In der vierten mit 3655 Hg erregten Serie ist die Distanz $\Delta\nu = 33\ \mathrm{cm}^{-1}$; diese Serie entspricht der Rotationsquantenzahl $m = 4$.

Außerdem sind fünf Multiplettserien untersucht worden; die verschiedenen Gruppen dieser Serien haben eine sehr komplizierte Struktur, die besonders deutlich bei Anwendung großer Dispersion sichtbar wird; in einem dieser Terme wurden 31 Linien gefunden. Es gelang jedoch mittels der Untersuchung bei großer Dispersion, diese Linien in Rotationsdubletts zu gruppieren. Man könnte so diese Struktur befriedigenderweise erklären, ohne sekundäre Erregungen oder komplizierten Aufbau der Schwefelmolekeln zu Hilfe zu ziehen.

* Phil. Mag. **3**, 390, 1927.

Endlich sind Beobachtungen über die Änderungen der relativen Intensitäten der Komponenten der Rotationsdubletts mit Änderung des Druckes und der Temperatur gemacht worden. Diese Änderungen sind besonders deutlich in den mit 3132 und 3126 Hg erregten Dublettserien. In diesen Serien werden die Komponenten C_1 größerer Wellenlänge, die bei niedrigem Druck ($p < 1$ mm) die gleiche Intensität haben wie die Komponenten C_2 kürzerer Wellenlänge, viel intensiver als C_2, wenn der Druck vergrößert wird ($p > 10$ mm). Der Absorption kann man diese Änderungen nicht zuschreiben; denn man sieht keine Änderung im Verhältnis der Komponentenintensitäten, wenn man vor dem Resonanzgefäß bei niedrigem Druck ein Absorptionsgefäß mit hohem Dampfdruck anbringt. Daraus könnte man den Schluß ziehen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit der erregten Molekel von der Rotationsquantenzahl m zu $m - 1$ nicht gleich der Übergangswahrscheinlichkeit zu $m + 1$ ist, und daß das Verhältnis dieser beiden Wahrscheinlichkeiten von dem Druck und von der Temperatur des Dampfes abhängt.

Zum Schluß sei es mir erlaubt, Herrn Prof. Dr. St. Pieńkowski für die freundliche Aufnahme in seinem Institut und für seine wertvollen Ratschläge bei Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Eine Vorrichtung zur Betrachtung von Spektrogrammen.

Von **W. Linnik** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1930.)

Hochempfindliche photographische Platten haben ein so grobes Korn, daß die Abbildung auf der Platte häufig viel weniger scharf erscheint als das aufgenommene Objekt. Daher hat es nur einen Sinn, für die Betrachtung der Platte so weit eine Vergrößerung zu benutzen, als die einzelnen Körner der Platte noch nicht zu sehen sind. Eine weitere Vergrößerung ist nur schädlich, und man kann dabei sogar weniger Einzelheiten wahrnehmen als mit bloßem Auge.

Wenn die Abbildung aber aus einer Reihe paralleler Linien oder Streifen besteht, so ist eine künstliche Steigerung der Schärfe von Abbildungen möglich. Das kann angewendet werden z. B. bei Spektrogrammen, Aufnahmen von geraden Interferenzstreifen usw.

Eine Lösung dieses Problems liefert das registrierende Mikrophotometer bei Anwendung eines genügend dünnen und langen Spaltes. Das Mikrophotometer liefert den Integralwert der Schwärzung der Platte längs der ganzen untersuchten Linie. Die einzelnen von den Körnern herrührenden Ungleichmäßigkeiten in der Schwärzung werden auf diese Weise abgeglättet.

Zu einer anderen, wohl einfacheren Lösung kommt man durch folgende Überlegungen.

Es wurde angenommen, daß die photographische Platte während ihrer Betrachtung im Mikroskop einer geeigneten Vergrößerung sich streng parallel den Linien der Aufnahme hin und her bewegt. Wenn die Geschwindigkeit so groß ist, daß das Auge die einzelnen Körner nicht mehr erkennt, so wird die Abbildung viel schärfer erscheinen als bei unbeweglicher Platte.

Wenn auch eine genau geradlinige Bewegung der Aufnahme hier die besten Resultate liefern würde, so ist doch ihre Verwirklichung recht kompliziert, sowohl wegen der erforderlichen großen Genauigkeit, als auch deshalb, weil man dazu einer Vorrichtung zur Drehung der Platte bedarf, um die Linien streng parallel der Bewegungsrichtung einzustellen.

Hinreichend gute Wirkung erhält man mit Hilfe der folgenden einfachen Vorrichtung, welche an ein mit drehbarem Tisch versehenes Mikroskop angebracht wird. Die Vorrichtung besteht aus zwei Ringen, von denen der eine, mit Gewinde versehen, in den Tubus des Mikroskops eingeschraubt

wird und der andere ein Gewinde zum Einschrauben des Objektivs hat. Die Ringe sind miteinander mittels eines Gelenkes verbunden, das den unteren Ring mit dem Objektiv in bezug auf den oberen, in den Tubus eingeschraubten Ring zu schaukeln erlaubt. Das Gelenk besteht aus zwei scharfen Prismen, die an dem einen Ring von außen so befestigt sind, daß die Verlängerung der scharfen Prismenkanten die Ringachse schneidet, und aus zwei Haken, welche an dem anderen Ring befestigt sind und auf den Prismenkanten des ersten Ringes hängen. Bei dieser Anordnung kann das Objektiv auch nach einem kleinen Stoß recht lange schaukeln.

Die Betrachtung der Aufnahme geschieht folgendermaßen: Auf das Tischchen des Mikroskops wird die Platte so hingelegt, daß die Linien

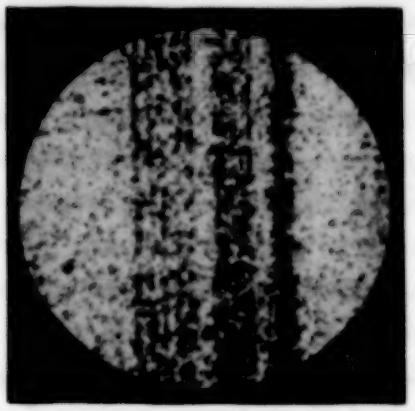


Fig. 1.

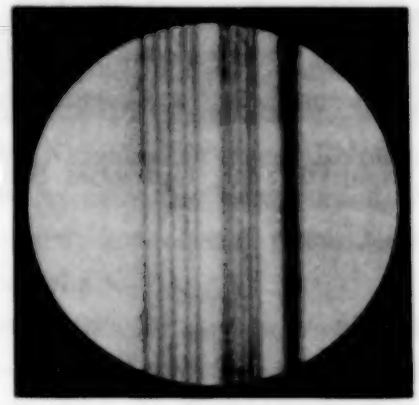


Fig. 2.

nahezu senkrecht zu den Prismenkanten, d. h. nahezu parallel zur Schwingungsrichtung des Objektivs zu liegen kommen. Das Mikroskop wird auf die Aufnahme scharf eingestellt und das Objektiv zum Schaukeln gebracht. Die Schwingungsamplitude darf nicht zu groß sein, weil anderenfalls die scharfe Einstellung gestört* und die Beleuchtung der Platte verändert wird. Wenn die Linien der Aufnahme zur Schwingungsrichtung nicht streng parallel waren und die Geschwindigkeit genügend groß ist, so ist keine Längsbewegung zu erkennen, und das Bild scheint senkrecht zu den Linien der Aufnahme zu schaukeln. Sodann wird das Tischchen des Mikroskops mit der Platte so lange gedreht (wünschenswert ist dabei, daß die Tischdrehachse mit der Tubusachse zusammenfällt), bis die Abbildung still zu stehen scheint. Dann ist sofort zu erkennen, daß bei schaukelndem

* Die bei dem Schaukeln des Objektivs entstehende Unschärfe wird mittels einer, möglichst dünnen, plankonkaven Linse von passender Krümmung, die mit ihrer Planfläche auf die Aufnahme gelegt ist, ziemlich gut kompensiert.

Objektiv viel mehr Einzelheiten sichtbar werden als bei stillstehendem Objektiv.

Statt visueller Beobachtung kann eine Mikrophotographie bei schaukelndem Objektiv gemacht werden. Damit tatsächlich vorhandene Linien von zufälligen durch Plattenfehler auftretenden Streifen unterschieden werden können, muß die Schwingungsamplitude kleiner als das Gesichtsfeld des Mikroskops sein.

Die beigefügten Aufnahmen zeigen diese Vergrößerung der Schärfe bei schwingendem Objektiv: Fig. 1 ist eine Mikrophotographie bei unbeweglichem und Fig. 2 bei schaukelndem Objektiv.

Auch ist zu empfehlen, zwei Aufnahmen mit schaukelndem Objektiv von verschiedenen Teilen der untersuchten Linie zu machen und sie mit einem Stereoskop zu betrachten. Dann ist es leicht, reelle Linien von zufälligen zu unterscheiden, da erstere alle in einer Ebene, letztere aber außerhalb dieser Ebene zu liegen scheinen.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut.

Kausalgesetz und Quantenmechanik. II*.

Von **Leopold Infeld** in Lwów.

(Eingegangen am 28. Februar 1930.)

Es wird der physikalische Sinn der Ungenauigkeitsrelationen und ihre Bedeutung für die Gültigkeit des Kausalgesetzes in der Mikrophysik untersucht.

Der physikalische Sinn der Heisenbergschen Ungenauigkeitsrelationen wird auf verschiedene, oft einander widersprechende Weise interpretiert. Ich möchte z. B. auf den Unterschied zwischen der Heisenbergschen Interpretation und derjenigen, die Fürth** in seiner unlängst erschienenen Arbeit gibt, hinweisen. Die prinzipielle Bedeutung der Ungenauigkeitsrelationen für die Quantenmechanik, ihre Beziehung zum Kausalgesetz rechtfertigt den Versuch, den Inhalt dieser Relationen von einem anderen (hier dargelegten) Standpunkt aus zu verstehen. Es werden, wie ich glaube, neue Gesichtspunkte für das Verständnis dieser Relationen gewonnen, wenn man bei ihrer Formulierung (wie das nach einem Vorschlag von E. Gaviola*** hier versucht wird) konsequent entweder den Wellen- oder den Korpuskelstandpunkt beibehält.

§ 1. Es sollen zwei monochromatische, ebene, kohärente Lichtwellenzüge, deren Frequenzunterschied klein ist, miteinander interferieren. Im Koordinatensystem K bedeuten α, β, γ, ν, λ die Richtungskosinusse, Frequenz, Wellenlänge des einen Wellenzuges, α', β', γ' ν', λ' die des zweiten. Es können dann aus der Superposition dieser Wellenzüge die Gleichungen

$$\left(\frac{\alpha}{\lambda}-\frac{\alpha'}{\lambda'}\right)\Delta x=\left(\frac{\beta}{\lambda}-\frac{\beta'}{\lambda'}\right)\Delta y=\left(\frac{\gamma}{\lambda}-\frac{\gamma}{\lambda'}\right)\Delta z=(\nu-\nu')\Delta t=1 \quad (1)$$

gefolgert werden. Δx bedeutet hier den kleinsten Abstand der Wellenknoten zu irgendeiner Zeit t in der Richtung X gemessen, wenn Δt das kleinste Zeitintervall bildet, nach dessen Ablauf in einem gewissen festen Raumpunkt dieser Wellenknoten wieder auftritt. Δx, Δy, Δz, Δt bilden also die räumlichen und zeitlichen Maßbestimmungen des Wellenfeldes. Man findet die Wellenlängen, wenn man (auf direktem oder indirektem Wege) die Richtungskosinusse und die das Wellenfeld bestimmenden Abstände kennt. Sind z. B. Δx, Δt und α, α' bekannt, so können auch λ und λ' berechnet werden.

---

* Vgl. L. Infeld, ZS. f. Phys. **57**, 411, 1929 (im folgenden als I. zitiert).
** R. Fürth, ebenda **57**, 429, 1929.
*** E. Gaviola, ebenda **58**, 651, 1929.

Es läßt sich leicht ein Koordinatensystem angeben, in dem die Wellenlängen (also auch die Frequenzen) der oben angegebenen Wellenzüge gleiche Werte annehmen. In diesem Koordinatensystem, welches im folgenden mit K_0 bezeichnet werden soll, ändert sich die Lage der Wellenknoten nicht (d. h. Δt existiert nicht).

Durch die Größen $\frac{\alpha}{\lambda}, \frac{\beta}{\lambda}, \frac{\gamma}{\lambda}, \frac{\nu}{c^2}$ und $\frac{\alpha'}{\lambda'}, \frac{\beta'}{\lambda'}, \frac{\gamma'}{\lambda'}, \frac{\nu'}{c^2}$ werden zwei Vierervektoren A und A' definiert, deren Raumprojektionen mit $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{a}'$ bezeichnet werden sollen. Die Raumkoordinaten unseres Systems K sollen so gewählt werden, daß die X-Achse in die Richtung von $\mathfrak{a} - \mathfrak{a}'$ hinweist. Werden mit φ und φ' die durch die Wellennormale und die X-Achse des so gewählten Systems gebildeten Winkel bezeichnet, so ist nur die x-Komponente des Vektors $\mathfrak{a} - \mathfrak{a}'$:

$$\mathfrak{a}_x - \mathfrak{a}'_x = \frac{\cos\varphi}{\lambda} - \frac{\cos\varphi'}{\lambda'},$$

wobei $\cos\varphi \,.\, \cos\varphi' < 0$ vorausgesetzt werden soll, von Null verschieden. Die Geschwindigkeit q des Systems K_0 gegen K hat die Richtung der X-Achse und ihr absoluter Betrag kann aus der Gleichung

$$0 = \frac{\frac{\nu - \nu'}{c^2} - \left(\frac{\cos\varphi}{\lambda} - \frac{\cos\varphi'}{\lambda'}\right)\frac{q}{c^2}}{\sqrt{1 - \left(\frac{q}{c}\right)^2}}$$

gefunden werden, d. h.

$$q = \frac{\nu - \nu'}{\frac{\cos\varphi}{\lambda} - \frac{\cos\varphi'}{\lambda'}} = \frac{(\nu - \nu')c}{\nu\cos\varphi - \nu'\cos\varphi'} \tag{2}$$

Im System K_0 haben beide Wellenzüge dieselbe Frequenz ν_0. q existiert immer für $\cos\varphi \cdot \cos\varphi' < 0$, wenn nur $\nu' - \nu$ genügend klein ist. Die Frequenz ν_0 im System K_0 beträgt dann:

$$\nu_0 = \frac{\nu\nu'(\cos\varphi - \cos\varphi')}{\nu\cos\varphi - \nu'\cos\varphi'} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\nu - \nu'}{\nu\cos\varphi - \nu'\cos\varphi'}\right)^2}}. \tag{3}$$

Im System K_0 verschwinden (so wie im System K) die y- und z-Komponenten des Vektors $A - A'$. Man ersieht auch ohne Rechnung, daß im System K

$$\cos\varphi_0 = -\cos\varphi'_0 \tag{4}$$

ist, wenn durch φ_0 und φ_0' die durch die Wellenzüge und die X_0-Achse im System K_0 gebildeten Winkel bezeichnet werden. Dies folgt aus der Tatsache, daß die beiden Wellenzüge in K_0 (da $\lambda = \lambda' = \lambda_0$) identische Winkel mit der Y_0- und Z_0-Achse bilden. Dann muß auch (4) erfüllt sein, da $A - A'$ für $\cos\varphi \,.\, \cos\varphi' < 0$ kein Nullvektor ist. Die Relationen (1) nehmen also im System K_0 die folgende Form an:

$$\frac{2\cos\varphi_0}{\lambda_0}\,\Delta x_0 = 1. \tag{5}$$

Die Relation (7) zeigt, daß man den Vorgang der Interferenz zweier Wellenzüge, unter den angegebenen Voraussetzungen, als eine Reflexion in einem entsprechend gewählten System K_0 auffassen kann. Die Relationen (1) und (5) haben die Form der Ungenauigkeitsrelationen. $\nu - \nu'$ darf aber nicht in dem betrachteten Falle als Ungenauigkeit der Bestimmung der Frequenz der Wellenzüge im System K_0 interpretiert werden, da man den beiden durch Messung von Δx und Δt erhaltenen Werten ν und ν' die „wahre" Frequenz durch die Gleichung (3) zuordnen kann.

§ 2. Die Ausführungen von § 1 gelten auch für zwei de Broglie-Wellenzüge, da auch hier A und A' Vierervektoren sind. Behält man hier die Bezeichnungen von § 1 bei, so findet man auch jetzt:

$$q = \frac{\nu - \nu'}{\dfrac{\cos\varphi}{\lambda} - \dfrac{\cos\varphi'}{\lambda'}}, \tag{6}$$

d. h., daß das Koordinatensystem K_0 sich gegen K mit der Geschwindigkeit der Wellengruppe bewegt, die sich in der Richtung von $\mathfrak{a} - \mathfrak{a}'$ fortpflanzt. Sind Δx und Δt bekannt, so können auch λ und λ', also auch v und v', d. h. die den Wellenzügen entsprechenden Geschwindigkeiten der Elektronen ermittelt werden, und zwar aus den Gleichungen:

$$\lambda = \frac{h\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}}{m_0 v}; \quad \lambda' = \frac{h\sqrt{1 - \dfrac{v'^2}{c^2}}}{m_0 v'}, \tag{7}$$

$$\nu = \frac{m_0 c^2}{h\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}}; \quad \nu' = \frac{m_0 c^2}{h\sqrt{1 - \dfrac{v'^2}{c^2}}} \tag{8}$$

(m_0 = Masse des Elektrons).

Im Koordinatensystem K_0 ist der absolute Betrag der Geschwindigkeiten der Elektronen, die den beiden Wellenzügen entsprechen, gleich groß, d. h.

$$v_0 = v_0'.$$

Auch hier darf aus den vorher angegebenen Gründen der von Null verschiedene Wert $v' - v$ als Ungenauigkeit der Messung von v im System K nicht interpretiert werden.

§ 3. Es sollen zwei ebene unbegrenzte, monochromatische Wellenzüge gegeben sein, und zwar eine Lichtwelle und eine de Broglie-Welle. Es ist eine experimentelle Tatsache, daß gleichzeitig mit diesen Wellenzügen immer andere Wellenzüge der Lichtwellen und der de Broglie-Wellen auftreten. Man kann je zwei Wellenzügen der Lichtwellen zwei entsprechende Wellenzüge der de Broglie-Wellen zuordnen, deren Auftreten miteinander verbunden ist. Es sollen durch

$$\left.\begin{matrix} \alpha,\ \beta,\ \gamma,\ \lambda,\ \nu, \\ \alpha',\ \beta',\ \gamma',\ \lambda',\ \nu' \end{matrix}\right\} \tag{9}$$

die Richtungskosinusse, Wellenlängen, Frequenzen der beiden Lichtwellen, und durch

$$\left.\begin{matrix} a,\ b,\ c,\ l,\ n, \\ a',\ b',\ c',\ l',\ n' \end{matrix}\right\} \tag{10}$$

die entsprechenden Größen für die beiden mit den Lichtwellen auftretenden de Broglie-Wellen bezeichnet werden. Bilden dann

$$\Delta\xi,\ \Delta\eta,\ \Delta\zeta,\ \Delta\tau;\quad \Delta x,\ \Delta y,\ \Delta z,\ \Delta t \tag{11}$$

die raumzeitliche Maßbestimmung des Wellenfeldes für die Licht- und die de Broglie-Wellen, so gelten auch die Gleichungen:

$$\left.\begin{matrix} \left(\frac{\alpha}{\lambda} - \frac{\alpha'}{\lambda'}\right)\Delta\xi = \left(\frac{\beta}{\lambda} - \frac{\beta'}{\lambda'}\right)\Delta\eta = \left(\frac{\gamma}{\lambda} - \frac{\gamma'}{\lambda'}\right)\Delta\zeta = (\nu - \nu')\Delta\tau = 1, \\ \left(\frac{a}{l} - \frac{a'}{l'}\right)\Delta x = \left(\frac{b}{l} - \frac{b}{l'}\right)\Delta y = \left(\frac{c}{l} - \frac{c'}{l'}\right)\Delta z = (n - n')\Delta t = 1. \end{matrix}\right\} \tag{12}$$

Es soll jetzt vorausgesetzt werden, daß die Maßbestimmung des Wellenfeldes sowohl für die Lichtwellenzüge, wie auch für die ihnen zugeordneten de Broglie-Wellen dieselben sind, d. h. es soll die Gültigkeit der Gleichungen

$$\Delta\xi = \Delta x,\quad \Delta\eta = \Delta y,\quad \Delta\zeta = \Delta z,\quad \Delta\tau = \Delta t \tag{13}$$

postuliert werden. Dann folgt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\alpha}{\lambda}+\frac{a'}{l'}&=\frac{\alpha'}{\lambda'}+\frac{a}{l},\\ \frac{\beta}{\lambda}+\frac{b'}{l'}&=\frac{\beta'}{\lambda'}+\frac{b}{l},\\ \frac{\gamma}{\lambda}+\frac{c'}{l'}&=\frac{\gamma'}{\lambda'}+\frac{c}{l},\\ \nu+n'&=\nu'+n. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

In diesen Gleichungen ist die Theorie des Comptoneffektes enthalten, wovon man sich sofort durch Einsetzen der Gleichungen (7) und (8) in (14) überzeugt. Die Bedingungen (13) sind also für die Existenz der Gleichungen (14) notwendig und hinreichend. Sind aber die Gleichungen erfüllt, so existiert ein Koordinatensystem, in dem

$$\nu'=\nu \quad \text{und zugleich} \quad n'=n,$$

indem also sowohl die beiden de Broglie-Wellen, wie auch die beiden Lichtwellenzüge dieselbe Frequenz haben. In diesem Koordinatensystem kann der Vorgang als eine Reflexion der Licht- und der de Broglie-Wellen aufgefaßt werden. Natürlich muß auch hier, wie bei Schrödinger*, der Vorgang als stationär vorausgesetzt werden.

§ 4. Es soll jetzt derselbe Vorgang von dem Gesichtspunkt des Zusammentreffens der Lichtkorpuskel und des Elektrons betrachtet werden. Man geht zum Korpuskelstandpunkt über, indem man zunächst die Gleichungen (12) mit h multipliziert. Man erhält dann die Beziehungen:

$$\Delta p_x \Delta x = \Delta p_y \Delta t = \Delta p_z \Delta t = \Delta E \,.\, \Delta t = h, \tag{15}$$

die sowohl für das Elektron, wie auch für die Lichtkorpuskel gelten. $\Delta p_x \ldots \Delta E$ sind die durch das Zusammentreffen bewirkten Änderungen der Komponenten des Energie-Impuls-Vierervektors sowohl des Elektrons, wie auch der Lichtkorpuskel. In der Tatsache der Gleichheit dieser Änderungen für Elektron und Lichtkorpuskel findet der Erhaltungssatz des Energie-Impulsvektors, der für jeden Einzelvorgang gelten soll, seinen Ausdruck. Sollen z. B. Δp_x, Δp_y, Δp_z, ΔE für das Lichtquantum

* Schrödinger hat in der in Ann. d. Phys. **82**, 257, 1927 erschienenen Arbeit gezeigt, wie die Comptonschen Beziehungen aus der Existenz zweier de Broglie- und zweier Lichtwellen zu folgern sind. Wenn hier die Gl. (14) nochmals ermittelt wurden, so geschah dies, um auf die gegenseitige Beziehung zwischen (12) und (14) hinweisen zu können.

bestimmt werden, so kann dies nur durch Ermittlung der Wellenlängen und Richtungskosinusse der der Korpuskel entsprechenden Lichtwelle geschehen. Die Ausführung dieser Messung ist dadurch möglich, daß z. B. bei Kristallreflexion der Comptoneffekt nicht auftritt*. Man muß also, um $\Delta p_x \ldots \Delta E$ messen zu können, wieder zum Wellenstandpunkt übergehen und erst dann das erhaltene Resultat korpuskular deuten. Sind Δp_x, Δp_y, Δp_z, ΔE durch Versuche gegeben, so lassen sich Δx, Δy, Δz, Δt aus (15) als Funktionen meßbarer Größen bestimmen. Nun handelt es sich jetzt darum, den Größen $\Delta x \ldots \Delta t$ von dem angenommenen Korpuskelstandpunkt aus einen entsprechenden physikalischen Sinn zuzuschreiben. Dies soll auf folgende Weise geschehen: Es sollen $2\,\Delta x$ die durch das Zusammentreffen der Lichtkorpuskel und des Elektrons in der x-Richtung ermittelten Ausdehnungen sowohl des Elektrons, wie auch der Lichtkorpuskel bedeuten. Analog ist $2\,\Delta t$ gleich dem Zeitintervall, das dem Zusammentreffen zugeschrieben werden soll. Die Dimensionen des Elektrons werden erst durch das Zusammentreffen mit der Lichtkorpuskel bestimmt und sind den durch dieselbe Koinzidenz bestimmten Dimensionen der Lichtkorpuskel gleich. Nach der hier dargelegten Auffassung hat es nur dann einen Sinn vom Elektronenradius zu sprechen, wenn das Elektron in energetischer Wechselwirkung mit der Strahlung oder mit anderen Elektronen tritt, ähnlich wie z. B. nur die relative Bewegung physikalisch sinnvoll ist. In dem einfachsten hier dargelegten Falle wird die Ausdehnung des Elektrons und der Lichtkorpuskel durch die Gleichung (15) bestimmt, und ist von der Art, durch die sie ermittelt wird, abhängig.

Zunächst sollen einige spezielle Folgerungen aus dieser Interpretation der Ungenauigkeitsrelationen angegeben werden.

a) Aus der Ungenauigkeitsrelation (15) folgt, wenn man sie auf die Lichtkorpuskel anwendet,

$$\Delta p \leqq \frac{2\,h\,\nu}{c},$$

d. h., daß der dem Elektron und der Lichtkorpuskel zugeordnete Durchmesser (wenn die Kugelsymmetrie des Lichtquants und des Elektrons**

* Vgl. Handb. d. Phys., Bd. XXIII, S. 418.

** Das Elektron ist „kugelsymmetrisch", d. h. die in irgendeiner Richtung s ermittelte Ausdehnung des Elektrons ist nur von den Winkeln, die s mit den Lichtstrahlen einschließt, abhängig. So soll z. B. die in der Richtung des Lichtstrahls ermittelte Ausdehnung des Elektrons von der Richtung der einfallenden Welle unabhängig sein. Unter dem „Radius des Elektrons" soll der kleinste erhaltene Wert verstanden werden, wenn man Kugelsymmetrie voraussetzen darf.

vorausgesetzt wird) nicht kleiner als die Wellenlänge der benutzten Lichtwelle sein darf.

b) Man kann leicht die untere Grenze für den Elektronenradius der freien Elektronen finden. Erhält ein Elektron eine Geschwindigkeit, die von der Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit, doch kleiner als diese ist, so gilt

$$\Delta p < 2\, m_0 c.$$

Bei freien Elektronen bildet

$$r_e \sim 10^{-10}\,\text{cm}$$

und entsprechend bei freien Protonen

$$r_p \sim 5 \cdot 10^{-14}\,\text{cm}$$

die untere Grenze der ermittelten Radien.

c) Berücksichtigt man gebundene Elektronen, so können auch für ihre Radien viel kleinere Werte erhalten werden. Nehmen wir auch hier den extremen Fall an, und zwar die stärkste Bindung eines Elektrons mit einem Proton, d. h. das Neutron. Es soll bei Absorption eines Lichtquants von der Frequenz ν der Zersetzungsprozeß des Neutrons in Elektron und Proton stattfinden. Man erhält in diesem Falle:

$$\frac{\Delta x}{\lambda} = 1,$$

d. h. die Wellenlänge der einfallenden Strahlung ist gleich dem Radius des Elektrons, dessen Kugelsymmetrie vorausgesetzt wird. Da durch Absorption des Lichtquants aus dem Neutron ein Elektron und Proton entsteht, so ist es sinngemäß, den durch diese Messung erhaltenen Radius des Neutrons der Summe der Radien des Elektrons und des Protons gleichzusetzen, d. h.:

$$\Delta x = \lambda = r_e + r_p. \tag{16}$$

Aus den Ungenauigkeitsrelationen erhält man, da die Energieänderung sowohl für die Lichtkorpuskel wie für das Neutron die gleiche ist:

$$h\nu = m_e c^2 + m_p c^2 \tag{17}$$

(m_p = Masse des Protons, m_e = Masse des Elektrons). Die Gleichungen (16) und (17) sind mit den Gleichungen, die Fürth* durch eine andere Interpretation der Ungenauigkeitsrelation erhält, identisch. Sie ergeben den möglich kleinsten Wert für den Radius des Elektrons, da hier die möglich stärkste Bindung vorausgesetzt wurde. Fürth setzt diese Radien den aus

* l. c.

der klassischen Theorie erhaltenen gleich, und diese Annahme erlaubt ihm, das Massenverhältnis des Elektrons und Protons zu bestimmen. Aus den Gleichungen (16) und (17) folgt, daß die Größenordnung der benutzten Wellenlänge, also auch des Radius des Elektrons, 10^{-13} cm beträgt.

§ 5. In § 3 wurde gezeigt, daß vermittelst der Relationen (1) (aus welchen man durch Multiplikation mit h die Ungenauigkeitsrelationen erhält) die Wellenlängen und Frequenzen der Licht- oder der de-Broglie-Wellen bestimmt werden können, wenn nur die Maßbestimmung des Wellenfeldes gegeben ist. In der Tat finden, wie bekannt, bei der Bestimmung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen die Gleichungen (1), und zwar in der Form (5) ihre Anwendung, da stets das System K_0 zugrunde gelegt wird. Es liegt kein Grund vor, Δx als Fehlergrenze irgendeiner physikalischen Größe zu betrachten, sondern Δx ist selbst eine physikalische Größe, die entweder durch Messungen oder als Funktion meßbarer Größen bestimmt werden kann. Vom Wellenstandpunkt aus haben die in den Ungenauigkeitsrelationen auftretenden Größen einen physikalisch wohldefinierten Sinn.

Wird der Korpuskelstandpunkt angenommen, so können in den Gleichungen (1) auftretende Größen mikrophysikalisch gedeutet werden, und zwar sowohl für die Lichtkorpuskel, wie auch für das Elektron. Auch in diesem Falle lassen sich die Δp_x, Δp_y, Δp_z, ΔE durch die an den Wellen ausgeführten Messungen exakt bestimmen, und die Δx, Δy, Δz, Δt sind Funktionen meßbarer Größen. Es hat in diesem Falle keinen Sinn, Δx als Ungenauigkeit der Koordinatenbestimmung zu interpretieren. Das Problem der Koordinatenbestimmung hat in der Mikrophysik (wie näher in I. ausgeführt wurde) keinen physikalischen Sinn, da entsprechende Begriffe fehlen, um die Ausführung der Messung beschreiben zu können. Es sei hier nur noch bemerkt, daß die Koordinatenbestimmung nach dem Vorbild der Makrophysik auf einer Feststellung der Koinzidenz und sodann ausgeführter Abstandsmessung beruhen müßte. Durch das Heisenbergsche Gedankenexperiment, welches auf der Anwendung des γ-Mikroskops beruht, können die Koordinaten des Elektrons nicht angegeben werden. Es läßt sich dagegen durch Ausführung entsprechender Messungen an den durch das Elektron zerstreuten Lichtstrahlen $\Delta p_x \ldots \Delta E$ mit beliebiger Genauigkeit bestimmen. Die Messungen werden an dem System ausgeführt, das aus Elektron und Lichtkorpuskel besteht. Sie führen zur Bestimmung der durch die Ungenauigkeitsrelationen definierten Dimensionen des Elektrons und der Lichtkorpuskel. Man sieht, daß der makrophysikalische Begriff der Ausdehnung irgendeines Körpers in die Mikrophysik nicht übertragen werden darf. Im einfachsten Falle, wenn das System nur aus

einem nicht strahlenden Elektron besteht, hat der Begriff des Elektronenradius überhaupt keinen Sinn.

Die Mikrowelt wird von uns gebildet und wird im allgemeinen Falle durch das Experiment nicht eindeutig bestimmt. Die Ergebnisse der makrophysikalischen Experimente und Messungen erlauben uns, die mikrophysikalische Welt aufzubauen. Um ein möglichst einfaches Beispiel zu geben, denke man z. B. an die Bohrsche Bestimmung der Bahnradien im Wasserstoffatom als Funktion der durch Messung ermittelten Größen und der Quantenzahlen. Um wieder zu den durch das Experiment verifizierbaren Ergebnissen zu gelangen, muß man der Mikrowelt gewisse Eigenschaften zuschreiben, und wir wissen seit Bestehen der Quantentheorie, daß es unzweckmäßig ist, Eigenschaften der makrophysikalischen Systeme auf die von uns gebildete mikrophysikalische Welt zu übertragen. Wenn in der Bohrschen Theorie (um an dem vorher gegebenen Beispiel festzuhalten) die Frequenz der emittierten Strahlung von dem Anfangs- und Endzustand des Atoms abhängig sein soll, so darf der Vorgang nicht als „akausal" in dem in der Makrophysik gebrauchten Sinne betrachtet werden (vgl. I). Die mikrophysikalischen Vorgänge dürfen nicht makrophysikalisch gedeutet werden. Wenn wir von den Bohrschen Voraussetzungen ausgehend zur Balmerserie gelangen, so erhalten wir ein Resultat, das den makrophysikalischen Experimenten zugänglich ist. Die Voraussetzung, daß der Ablauf des Geschehens in der Mikrophysik von dem Anfangs- und Endzustand abhängt, war eben notwendig, um den makrophysikalischen Endzustand (Entstehung der Balmerserie) voraussagen zu können. Sowohl der Begriff der Kausalität, wie auch der Begriff der Ortsbestimmung und endlich der Begriff der Ausdehnung eines Körpers darf und braucht auch nicht auf die Mikrophysik in dieser Form, wie er in der Makrophysik angewandt wird, übertragen werden.

Es ist für mich eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. St. Loria für Ratschläge und hilfreiche Diskussionen herzlichst zu danken.

Lwów, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Thermische Ionisation und Entartung.

Von **Rames Majumdar** und **Daulat Singh Kothari** in Allahabad (Indien).

(Eingegangen am 2. März 1930.)

I. Die Theorie der thermischen Ionisation, wie sie zuerst von Saha* in geschlossener Form dargestellt wurde, hat in verschiedenen astrophysikalischen Problemen weitgehende Anwendung gefunden. Die Ionisationsformel wurde zuerst thermodynamisch von Saha abgeleitet, und später folgte eine Ableitung von Fowler und Milne**, die auch die Zwischenzustände in Betracht zog. Der Einfluß der Strahlung auf das Ionisierungsgleichgewicht ist von Saha und Sur*** und Woltjer**** untersucht worden. Alle diese Ergebnisse sind wegen der Zugrundelegung der klassischen Mechanik nur auf die Fälle anwendbar, in denen das System aus nicht entarteten Komponenten zusammengesetzt ist; abgesehen von ganz wenigen Ausnahmen, ist diese Bedingung wahrscheinlich immer erfüllt; zu den Ausnahmen gehört z. B. das Innere der Weißen Zwerge, wo wegen der ungeheuer großen Dichte (nämlich 10^5 g pro Kubikzentimeter) die Elektronen ein entartetes System bilden. Die durch die neuen Statistiken bedingten Änderungen der Ionisierungsformel sind von S. Chandrasekhar† in einer Arbeit untersucht worden, die binnen kurzem im Phil. Mag. erscheinen wird. In der vorliegenden Arbeit wollen wir den Einfluß der Strahlung im Entartungsfalle nach dem Vorgehen von Saha und Sur untersuchen und das Ergebnis auf die Weißen Zwerge anwenden.

II. Im nicht entarteten Falle lautet die Ionisierungsformel

$$\log \frac{n_1 n_2}{n_3} = -\frac{U}{kT} + \frac{3}{2}\log T + \log\left(\frac{2\pi m k}{h^2}\right)^{3/2}, \qquad (1)$$

wo n_1, n_2 und n_3 die in der Volumeneinheit vorhandene Zahl von Elektronen, ionisierten Atomen bzw. neutralen Atomen bedeuten; U ist die Ionisierungsenergie, und k, h, m und T haben die übliche Bedeutung.

---

* M. N. Saha, Proc. Roy. Soc. **99**, 135, 1921.

** R. H. Fowler und E. A. Milne, Monthl. Not. **83**, **84**.

*** M. N. Saha und R. Sur, Phil. Mag. (7) **1**, 279, 1926.

**** J. Woltjer, jr., Physica **5**, 406, 1925.

† Wir danken Herrn Chandrasekhar für die Übersendung seiner Arbeit vor der Veröffentlichung.

Wir wollen nun annehmen, daß die Elektronen ein entartetes System bilden; wegen ihrer viel größeren Masse sind die ionisierten und neutralen Atome nicht entartet, denn die Entartungsbedingung lautet:

$$\frac{n h^3}{2} (2 \pi m k T)^{-3/2} > 1. \tag{2}$$

Man erhält die Formel für diesen Fall unmittelbar, wenn man die Gleichgewichtsbedingung aufschreibt*:

$$\delta S = \frac{\partial S_1}{\partial n_1} + \frac{\partial S_2}{\partial n_2} - \frac{\partial S_3}{\partial n_3} = \frac{U + \frac{\partial E_1}{\partial n_1} + \frac{\partial E_2}{\partial n_2} - \frac{\partial E_3}{\partial n_3}}{T}, \tag{3}$$

wo δS die durch die Ionisation eines Atoms bedingte Entropiezunahme ist. E_1, S_1, E_2, S_2, E_3 und S_3 bedeuten kinetische Energie und Entropie der Elektronen, ionisierten und neutralen Atome.

$$E_1 = \frac{2\pi}{5} \frac{G h^2}{m} \left(\frac{3 n_1}{4 \pi G}\right)^{5/3} \left\{1 + \frac{5}{12} \frac{(2 \pi m k T)^2}{h^4} \left(\frac{3 n_1}{4 \pi G}\right)^{-4/3}\right\}, \tag{4}$$

$$S_1 = n_1 k \left\{\frac{5}{2} \frac{U_{3/2}}{U_{1/2}} - \log A\right\}. \tag{5}$$

Hier bedeuten $U_{3/2}$ und $U_{1/2}$ die Sommerfeldschen** Integrale mit den Exponenten $^3/_2$ und $^1/_2$, und der Wert von $\log A$ ist durch die Gleichung

$$2 m k T \log A = h^2 \left(\frac{3 n}{4 \pi G}\right)^{2/3} \left\{1 - \frac{(2 \pi m k T)^2}{12 h^4} \left(\frac{3 n}{4 \pi G}\right)^{-2/3}\right\} \tag{6}$$

gegeben; hiernach erhält man in erster Näherung:

$$S_1 = \frac{\pi^2 k^2 m T}{h^2} \left(\frac{3}{4 \pi}\right)^{-2/3} n^{1/3}. \tag{7}$$

$$\left.\begin{aligned} E_2 &= \tfrac{3}{2} n_2 k T, \qquad E_3 = \tfrac{3}{2} n_3 k T, \\ S_2 &= k n_2 \{\tfrac{3}{2} \log T - \log n_2 + \log C\}, \\ S_3 &= k n_3 \{\tfrac{3}{2} \log T - \log n_3 + \log C\}, \\ \log C &= \log \frac{(2 \pi m k)^{3/2}}{h^3} e^{3/2}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

* M. Planck, Thermodynamik, 3. Kap.
** A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.

Wir erhalten daher

$$\left.\begin{aligned}\log\frac{n_2}{n_3} &= -\frac{U}{kT}-\frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{3}{4\pi G}\right)^{2/3}n^{2/3}\\ &\quad+\frac{\pi^2k^2mT}{3h^2}\left(\frac{3}{4\pi G}\right)^{-2/3}n^{-2/3},\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

$$= -\frac{U}{kT}-\frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{3}{4\pi G}\right)^{2/3}n^{2/3} \tag{10}$$

angenähert.

III. Diese Formel kann man auf wahrscheinlichkeitstheoretischem Wege, den Bose* angegeben und Saha und Sur** ausgebaut haben, direkt ableiten, und auch der Strahlungseinfluß läßt sich leicht berücksichtigen.

Die Wahrscheinlichkeit W_s des aus Elektronen, Ionen, neutralen Atomen und Strahlung zusammengesetzten Systems ist

$$W_s = W_1W_2W_3W_4,$$

wo W_1, W_2, W_3 und W_4 die thermodynamischen Wahrscheinlichkeiten der Elektronen, ionisierten und neutralen Atome bzw. der Strahlung bedeuten.

Nach dem Vorgehen von Saha und Sur setzen wir

$$W = \frac{G_N}{G_0}, \tag{11}$$

wo G_N als das gesamte vom System eingenommene Phasenvolumen angesehen werden kann, und G_0 als der Wert von G_N am absoluten Nullpunkt.

Wir haben

$$G_N = \frac{V^N(2\pi m)^{\frac{3N}{2}}E^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)} \tag{11a}$$

und ferner

$$\frac{G_{N-1}}{G_N} = \frac{dw}{d\tau}, \tag{12}$$

wo dw die Wahrscheinlichkeit dafür bedeutet, daß das Teilchen sich im betrachteten Phasenvolumen befindet. Daher gilt:

$$G_N = G_{N-1}g_s\frac{N}{N_s}, \tag{13}$$

wo g_s den N_s Teilchen zugeschriebenen Phasenraum darstellt.

$$G_{N-r} = G_{N-(r+1)}(g_s-rh^3)\frac{N-r}{N_s-r}, \tag{14}$$

* S. N. Bose, ZS. f. Phys. **27**, 384, 1924.
** M. N. Saha und R. Sur, l. c.

also

$$G_N = G_{N-N_s} g_s (g_s - h^3) \ldots (g_s - N_s h^3) \frac{N!}{N_s!\,(N-N_s)!} \tag{15}$$

und

$$G_N = \frac{N!}{\Pi N_s!} \prod_s g_s (g_s - h^3) \ldots (g_s - N_s h^3). \tag{16}$$

Im Falle völliger Entartung gilt

$$g_s = N_s h^3$$

und daher

$$G_0 = N!\, h^{3N},$$

ein Ergebnis, das schon Saha und Sur von einem anderen Standpunkt aus erhalten hatten.

Wenn die Elektronen ein entartetes System bilden, so ist $G_{n_1} = G_0$ und $W_1 = G_{n_1}/G_0 = 1$ und daher

$$W_s = W_2\, W_3\, W_4.$$

Die kinetische Energie der ionisierten und neutralen Atome sei K,

$$W_s = \frac{V^N}{n_2!\, n_3!} \frac{1}{h^{3n}} \frac{(2\pi m k)^{\frac{3n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3n}{2}+1\right)} \prod_s \frac{(A_s + N_s d\nu)!}{A_s!\, N_s d\nu!} \tag{17}$$

mit $n = n_2 + n_3$,

$N_s d\nu$ = Zahl der im Gebiet $d\nu$ vorhandenen Quanten der Frequenz ν,

A_s = Zahl der Zellen im Phasenraum für die Quanten.

Wir wollen jetzt einen einzelnen Prozeß betrachten, in dem ein neutrales Atom in ein freies Elektron und ein positiv geladenes Atom durch Absorption eines Quants $h\nu$ gespalten wird; dann geschieht folgendes:

$$\begin{aligned}
n_1 &\text{ geht über in } n_1 + 1,\\
n_2 &\;\;,, \quad ,, \quad ,, \; n_2 + 1,\\
n_3 &\;\;,, \quad ,, \quad ,, \; n_3 - 1,\\
n &\;\;,, \quad ,, \quad ,, \; n,\\
N_s d\nu &\;\;,, \quad ,, \quad ,, \; N_s d\nu - 1,\\
K &\;\;,, \quad ,, \quad ,, \; K + dK.
\end{aligned}$$

Da die Gesamtenergie des Systems erhalten bleibt, gilt

$$dK = h\nu - U - \frac{dE_1}{dn_1}. \tag{18}$$

Die Wahrscheinlichkeit des Systems ist jetzt

$$W' = \frac{V^N}{(n_2+1)!}\frac{1}{(n_3-1)!}\frac{1}{h^{3n}}\frac{(2\pi m)^{\frac{3n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3n}{2}+1\right)}(K+dK)^{\frac{3n}{2}}\prod_s \frac{(A_s+N_s dv-1)!}{A_s!\,(N_s dv-1)!} \tag{19}$$

und im Gleichgewicht

$$dW = W' - W = 0. \tag{20}$$

Wir erhalten daher

$$\log\frac{n_2}{n_3} = \frac{h\nu - U - \frac{dE_1}{dn_1}}{kT} + \log\frac{N_s dv}{A_s + N_s dv},$$

d. h.

$$\log\frac{n_2}{n_3} = \frac{h\nu - U}{kT} - \frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{3}{4\pi G}\right)^{2/3} n^{2/3} + \log\frac{\varrho_\nu}{\frac{8\pi h\nu^3}{c^3} + \varrho_\nu}. \tag{21}$$

Ist die Temperatur der Strahlung gleich der des gasförmigen Systems, so gilt

$$\varrho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\cdot\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

und die obige Gleichung reduziert sich auf die schon oben gegebene. Ist im Reaktionsgebiet die Strahlungsdichte gleich der, die sich in einem schwarzen Körper bei der Temperatur T_s findet, so gilt

$$\log\frac{n_2}{n_3} = \frac{h\nu}{k}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s}\right) - \frac{U}{kT} - \left(\frac{3}{4\pi G}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2mkT}n^{2/3}. \tag{22}$$

IV. Seit einiger Zeit ist eine Reihe von Sternen bekannt, deren Dichte sich aus der Beziehung zwischen Masse und Leuchtkraft viel größer ergibt als die irgendeines irdischen Stoffes. Der Siriusbegleiter* hat das 0,85fache der Sonnenmasse, seine absolute Größe ist 11,3 und sein Spektrum ist vom Typ A_7. Aus diesen Daten ergibt sich die Dichte zu $6{,}1 \cdot 10^4$ g/cm³. Das Auftreten so hoher Dichten erscheint von vornherein nicht ausgeschlossen, wenn sich die Atome in den Weißen Zwergen im letzten Ionisationszustand befinden, d. h. wenn in der Hauptsache nackte Kerne und freie Elektronen vorhanden sind. Die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit wird gleich $\varrho/2{,}5\, m_H$ sein, wo m_H die Masse des Wasserstoffatoms ist und 2,5 das mittlere Molekulargewicht. Für Dichten von der Größenordnung 10^5 ist dies ungefähr 10^{29}, was nach dem Sommerfeldschen Entartungskriterium bedeutet, daß die Elektronen selbst bis zu Temperaturen von $10^{9\,0}$ abs. ein entartetes System bilden. Daher muß auf diesen

* A. S. Eddington, Internal Constitution of Stars.

Fall nicht die ursprüngliche Gleichung von Saha, sondern Gleichung (22) angewendet werden.

Setzt man U gleich der gewöhnlichen Ionisierungsenergie, so würde ein Wert von n in der Größenordnung 10^{29} 0% Ionisierung für alle Werte von U liefern. Dieser Schluß ist sicherlich unhaltbar, denn es besteht kein Zweifel, daß in den Weißen Zwergen die Atome fast vollständig ionisiert sein müssen; auf andere Art ließe sich eine so außergewöhnliche Dichte nicht erklären.

Bei den gewöhnlichen Anwendungen der Sahaschen Gleichung darf man U dem Ionisierungspotential gleichsetzen, weil der gegenseitige Einfluß der Atome untereinander unter den Bedingungen, für die die Sahasche Gleichung benutzt wird, unmerklich sein wird. Dagegen liegen die Dinge unter den in den Weißen Zwergen herrschenden Bedingungen völlig anders, und U, das die Änderung der inneren Energie des Systems infolge der Dissoziation eines Atoms in ein Elektron und ein ionisiertes Atom darstellt, kann nicht durch das Ionisierungspotential allein wiedergegeben werden.

Fowler* hat gezeigt, daß sich die negative elektrostatische potentielle Energie pro Volumeneinheit einer vollständig ionisierten Materie, die auf die Dichte 10^5 komprimiert ist, angenähert schätzen läßt und sich von derselben Größenordnung oder größer ergeben hat als die negative potentielle Energie derselben Masse in Form normaler Atome**. Außerdem muß man auch die potentielle Gravitationsenergie der verdichteten Materie berücksichtigen. Vor kurzem haben Stoner*** und Frenkel**** unabhängig voneinander gezeigt, daß man die Beziehung

$$\frac{d}{dn}(E_K + E_G) = 0 \tag{23}$$

(wo n die Zahl der Elektronen pro Kubikzentimeter ist und E_K und E_G die kinetische bzw. potentielle Gravitationsenergie darstellen) benutzen kann, um die Grenzdichte der Materie in den Weißen Zwergen zu berechnen. Man muß hier bemerken, daß sich der Wert für E_K in erster Näherung wegen des Vorhandenseins des elektrostatischen und Gravitationspotentials nicht ändert. Der Phasenraum ist nur durch die Geschwindigkeitskoordinaten definiert, und daher muß Gleichung (4) den Wert der kinetischen Energie selbst bei außerdem vorhandener potentieller Energie geben.

---

* R. H. Fowler, Monthl. Not. **87**.

** So hat er z. B. für das Eisenatom gezeigt, daß die erste ungefähr $5 \cdot 10^{20}$ erg und die zweite 10^{20} erg beträgt.

*** E. C. Stoner, Phil. Mag. (7) **7**, 63, 1929.

**** J. Frenkel, ZS. f. Phys. **50**.

Nach diesen Bemerkungen über U können wir Gleichung (10) nun in der Form

$$\log \frac{n_2}{n_3} = -\frac{U_0 + \frac{dE_s}{dn_1} + \frac{dE_G}{dn_1}}{kT} - \left(\frac{3}{4\pi G}\right)^{2/3} \frac{h^2 n_1^{2/3}}{2mkT}$$

$$= -\frac{1}{kT}\left\{U_0 + \frac{dE_s}{dn_1}\right\} - \frac{1}{kT}\frac{d}{dn_1}(E_G + E_K)$$

ansetzen, wo U_0 das gewöhnliche Ionisierungspotential bedeutet und E_s die elektrostatische potentielle Energie.

Im Falle der Grenzdichte reduziert sich dieser Ausdruck auf

$$\log \frac{n_2}{n_3} = -\frac{1}{kT}\left\{U_0 + \frac{dE_s}{dn_1}\right\}. \tag{24}$$

Der Wert für E_s läßt sich näherungsweise abschätzen. Nach Fowler* gilt

$$E_s = -\frac{3}{2}(ze)^2 \frac{1}{r_0}\frac{n}{z}$$

mit

$$r_0 = \left(\frac{3}{4\pi}\cdot\frac{z}{n}\right)^{1/3}.$$

n ist die Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit und z die Ladung des ionisierten Atoms.

$$\frac{dE_s}{dn} = \frac{5}{2}\left(\frac{4\pi n}{3}\right)^{1/3} z^{2/3} e^2 = 750\, e\left(\frac{4\pi n}{3}\right)^{1/3} z^{2/3}\ \text{Volt}.$$

Nun ist

$$U_0 = Rz^2, \quad R = \text{Rydbergkonstante}$$
$$= 13{,}5\, z^2\ \text{Volt}.$$

Wollen wir $\log \frac{n_2}{n_3} = 0$ haben, so muß gelten:

$$13{,}5\, z^2 = \frac{5}{2}\left(\frac{4\pi n}{3}\right)^{1/3} z^{2/3} e^2,$$

und für $n = 10^{30}$ gibt das $z = 5 \cdot 10^2$.

Dies zeigt, so roh auch die Rechnung ist, daß die Atome unter den in den Weißen Zwergen herrschenden Bedingungen ihren letzten Ionisationszustand erreicht haben, d. h. daß nur nackte Kerne und Elektronen vorhanden sind.

Unser bester Dank gebührt Herrn Prof. M. N. Saha für sein außerordentlich freundliches Interesse und seine Ermutigung.

Allahabad University, Physical Laboratory, 12. Februar 1930.

* R. H. Fowler, l. c.

Messung der Aktivität der Radiumemanation mittels der Drehwaage.

Vorläufige Mitteilung.

Von **Josef Zahradníček** in Brünn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1930.)

Die Radiumemanation wird mittels einer Drehwaage gemessen. Von den früheren Meßmethoden des „Ionenwindes" — Zeleny, Ratner, Hess — unterscheidet sich die neue Methode dadurch, daß die benutzte Drehwaage vollständig in Metall eingeschlossen ist und daß kein Kondensator und kein äußeres elektrisches Feld benutzt wird. Das Kraftfeld eines Radiumemanationspräparates, das sich in der Nähe der Waage befindet, ist von solcher Richtung, daß der dem Präparat näher hängende Waagearm angezogen wird. Die Ablenkung der Waage aus der Gleichgewichtslage ist direkt proportional der elektrometrisch gemessenen Aktivität des Präparates und eine Funktion des Abstandes Präparat—Waage. Einige photographisch registrierte Autogramme der Drehwaage unter der Wirkung der Radiumemanationspräparate von etwa 140 und 40 Millicurie werden beigelegt.

Die Radiumemanation kommt in der Laboratoriumspraxis in ziemlich großen Mengen vor (0,01 bis 0,1 Curie), so daß man bei den radioaktiven Messungen statt einer elektrischen Meßmethode eine mechanische anwenden kann, z. B. eine Drehwaagenmethode.

Schon im Jahre 1898 beobachtete J. Zeleny* Luftströmungen in einem durch Röntgenstrahlen ionisierten Gase. Zeleny experimentierte mit einem Plattenkondensator, zwischen dessen Platten die Luft ionisiert wurde. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes entstand zwischen den Platten ein „Ionenwind", den Zeleny mittels Salmiaknebels bestätigte. Infolge der Reibung bewegt sich das umgebende Gas mit den Ionen in einer Richtung oder in der Richtung der überwiegenden Ionen. K. Przibram** zeigte denselben Effekt bei der Ionisation durch α-Strahlen.

S. Ratner*** hat den auf einen leicht drehbaren Aluminiumflügel ausgeübten Ionendruck untersucht. Seine Messungen erstreckten sich auf Termionen und auf die von $RaBr_2$ erzeugten Ionen. Sein Apparat bestand wie bei Zeleny aus einem Kondensator, dessen eine Platte im Zentrum einen leicht drehbaren Aluminium- oder Glimmerflügel hatte. Eine Kondensatorplatte wurde geladen (100 bis 2000 Volt), die andere wurde

* Proc. Cambridge Phil. Soc. **10**, 14, 1898.
** Ber. d. Wiener Akad. **121** [2a], 225, 1912.
*** C. R. **158**, 565, 1914; Phil. Mag. **32**, 441, 1916.

geerdet. Mit seiner Anordnung fand Ratner unter anderen folgende Ergebnisse: Die auf das drehbare System ausgeübte Kraft ist annähernd proportional der vorhandenen Ionisation und eine Funktion der elektrischen Feldstärke zwischen den Platten. Bei sehr geringer Plattenentfernung und bei negativer Ladung der das Präparat enthaltenden Kondensatorplatte beobachtete Ratner sogar einen entgegengesetzten Ausschlag der Drehwaage, einen Wind gegen das Präparat.

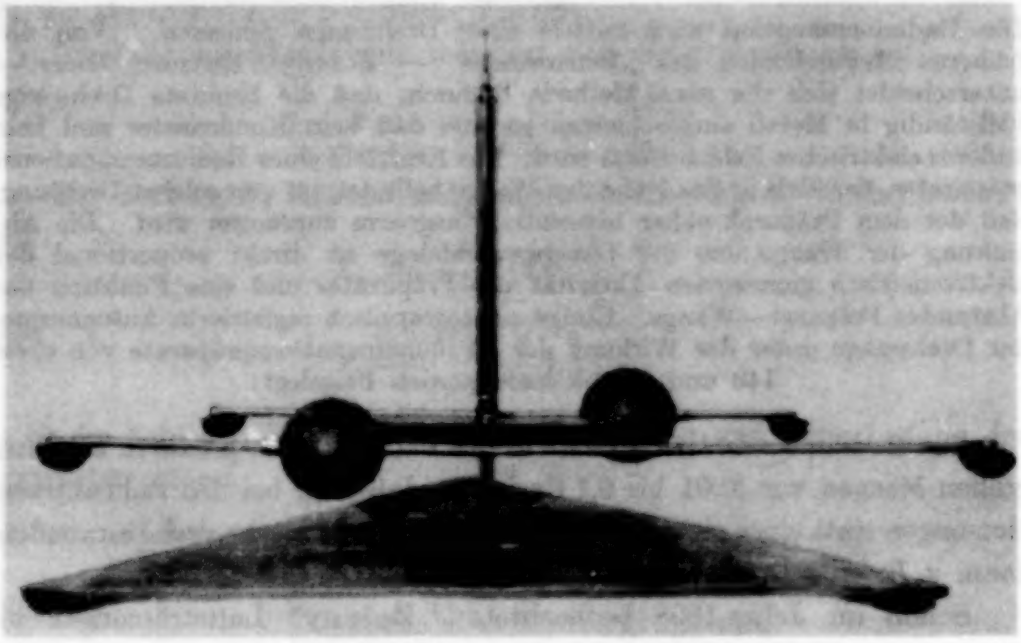


Fig. 1.

F. W. Hess* fuhr in den Versuchen über den „Ionenwind" fort, er bediente sich einer ähnlichen Anordnung wie Ratner, bestätigte die vorigen Ergebnisse und stellte eine Theorie des Effektes auf.

Im folgenden wollen wir den Ionenwind — das von einem radioaktiven Präparat erregte Kraftfeld — in einer anderen Weise untersuchen, und zwar mittels einer vollkommen in Metall eingeschlossenen Drehwaage ohne Plattenkondensator und ohne ein äußeres elektrisches Feld.

Es wird hier eine Drehwaage beschrieben, die zu diesem Zwecke in unseren Institutswerkstätten konstruiert wurde und die sich bei den radioaktiven Versuchen gut bewährt hat. Der Apparat ist ganz einfach, aber in einem Raume, der frei von Erschütterungen ist und eine konstante Temperatur hat (Keller), können mit ihm gute Messungen ausgeführt werden.

* Ber. d. Wiener Akad. **128** [2a], 1029. 1919; **129** [2a], 565, 1920.

Unsere Drehwaage (Fig. 1) ist eigentlich eine vereinfachte Gravitationswaage. Den Waagekasten bildet ein auf beiden Enden mit metallischen Ansätzen geschlossenes Messingrohr von quadratischem (4×4 cm^2) Querschnitt und von 40 cm Länge, Wandstärke 1 mm; der Waagebalken besteht aus Aluminiumdraht (Durchmesser 3,8 mm, Länge 38 cm); an seinen Enden sind teils Bleikugeln (10 g), teils Aluminiumflügel (3×3 cm^2 $\times$ 0,3 mm) befestigt, wie aus der Fig. 2 ersichtlich ist. In den Seitenwänden des Waagekastens sind gegenüber den Flügeln kreisförmige Fensterchen, 1 bis 3 cm im Durchmesser, angeordnet, die mit Aluminium (0,05 mm)

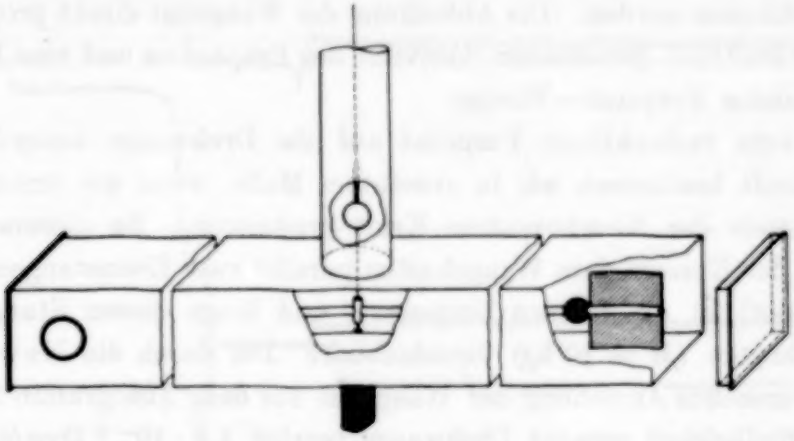


Fig. 2.

luftdicht verschlossen sind. Der Aufhängedraht (aus Platin-Iridium von 0,036 mm Durchmesser und 35 cm Länge) befindet sich in einem vertikalen Rohre von 2,8 cm Durchmesser. Der Torsionskopf ist in 60 Teile geteilt und hat zwei Mikrometerschrauben zum Justieren des Waagebalkens in der symmetrischen Lage. Die Justierung der Waage in der Vertikalen besorgt man mit den Stellschrauben im Stativ. Der Waagebalken ist mit einem Spiegel versehen, entweder für subjektive Messungen mit Fernrohr und Skale, oder für objektive Messungen in Verbindung mit einem autographischen Zylinder.

Die Drehwaage steht auf einer Konsole, die in einer Ecke an zwei Hauptmauern befestigt ist. Die Waage muß längere Zeit unarretiert stehen und justiert werden, bis die Gleichgewichtslage des Waagebalkens, der um die Symmetrieachse des Waagekastens schwingen soll, konstant bleibt, was man mit Fernrohr und Skale oder aus dem Autogramm leicht erkennt. Der Gang der Waage wird in bekannter Weise auf einem Streifen Bromsilberpapier, das auf einer Trommel befestigt ist, photographisch registriert.

Die Trommel dreht sich in einem Tage einmal um ihre Achse. Die halbe Periode der Drehwaage beträgt in unserem Falle 10 Minuten*.

Wenn die Gleichgewichtslage der Drehwaage konstant ist, bringen wir das radioaktive Präparat in die Entfernung von einigen Millimetern vor das Aluminiumfensterchen der Waage auf die eine oder die andere Seite und lassen es einige Stunden auf die Waage wirken. Der Waagebalken wird aus der ursprünglichen Nullage abgelenkt und nimmt nach einer Schwingung (die Waage ist stark gedämpft) eine neue Gleichgewichtslage ein, die in der Richtung entgegen der Emission verschoben ist, als wenn es sich da um eine Anziehung handelte. Aus den bisherigen Versuchen kann geschlossen werden: Die Ablenkung der Waage ist direkt proportional der elektrometrisch gemessenen Aktivität des Präparates und eine Funktion des Abstandes Präparat—Waage.

Die vom radioaktiven Präparat auf die Drehwaage ausgeübte Anziehungskraft bestimmen wir in absolutem Maße, wenn wir unsere Drehwaage mittels der Newtonschen Kraft graduieren. Zu diesem Zwecke sind über der Konsole dem Waagekasten parallel zwei Eisenstangen (13 mm Durchmesser) in die Mauern eingesetzt, und längs diesen Stangen sind zwei Bleikugeln ($M = 10$ kg) verschiebbar. Die durch die Newtonsche Kraft verursachte Anziehung der Waage ist aus dem Autogramm ablesbar. Die Empfindlichkeit unserer Drehwaage beträgt $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ Dyn/g für die Ablenkung von 1 cm bei der Entfernung Spiegel—Trommel gleich 170 cm.

Die Ra-Emanation wurde unserem Institut von dem pharmakologischen Institut zweimal in der Woche zur Verfügung gestellt, eine größere Menge von etwa 140 Millicurie von 7 Uhr abends bis 7 Uhr früh, eine kleinere Menge von etwa 40 Millicurie auf eine längere Zeit. Eine Stunde unmittelbar nach der Einfüllung der Emanation in kleine dünnwandige Kapillarröhrchen wurde mit den Versuchen begonnen. Die Versuche wurden im Keller in Abwesenheit des Experimentators automatisch registriert. Wir geben einige Autogramme der ersten orientierenden Versuche wieder (Fig. 3) und bemerken dazu folgendes:

In den Autogrammen sind die Ablenkungen des Waagebalkens aus der Gleichgewichtslage gut ablesbar. Beim Autogramm a kann man das Anwachsen der Ra-Emanation in den ersten 4 Stunden und die darauf

* Kleine Schwingungen um die ursprüngliche wie auch um die erzwungene Gleichgewichtslage führt die Drehwaage fortwährend aus, wie man aus den auch während der Nacht geschriebenen Autogrammen sieht; diese kleinen Schwingungen stören aber den eigentlichen Verlauf der Messungen nicht. Es sei dazu bemerkt, daß die nächste Straße mit elektrischer Bahn von dem Orte der Drehwaage in einer Entfernung von 75 m verläuft.

folgende Abnahme der Aktivität gut beobachten. Beim Autogramm b wurde eine kleinere Menge der Emanation auf der einen und dann auf

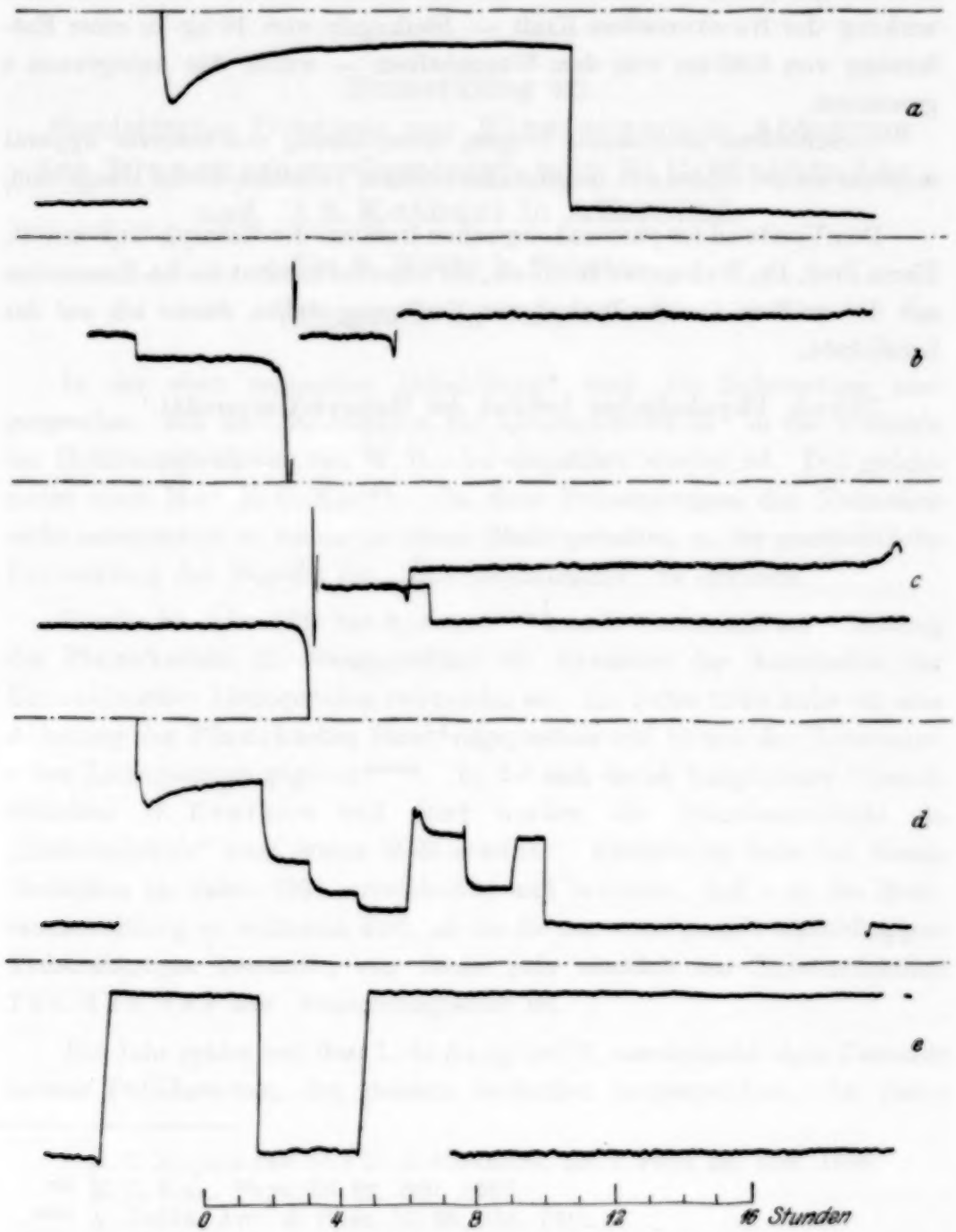


Fig. 3.

der anderen Seite der Waage benutzt. Beim Autogramm c wurde in gleicher Weise verfahren, nur wählte man verschiedene Entfernungen während

zweier Tage, so daß dieselbe Nullinie teilweise zweimal geschrieben wurde. Beim Autogramm d wurde die Entfernung des Präparates mehrmals während des Ganges geändert und ein Aluminiumfilter benutzt. Unter der Einwirkung der Newtonschen Kraft — Bleikugeln von 10 kg in einer Entfernung von 8,65 cm von dem Waagebalken — wurde das Autogramm e gewonnen.

Verschiedene interessante Fragen, deren Lösung von unserem Apparat zu erwarten ist, bilden den Gegenstand weiterer Versuche, die im Gange sind.

Dem Vorstand des pharmakologischen Instituts der Masaryk-Universität, Herrn Prof. Dr. Bohuslav Bouček, der unserem Institut die Ra-Emanation mit der größten Bereitwilligkeit zur Verfügung stellte, danke ich auf das herzlichste.

Brünn, Physikalisches Institut der Masaryk-Universität.

Bemerkung zu „Statistische Deutung zur Einsteinschen Ableitung des Planckschen Gesetzes“ von R. C. Majumdar und D. S. Kothari in Allahabad.

Von **M. Wolfke** in Warschau.

(Eingegangen am 3. März 1930.)

In der oben genannten Abhandlung* wird die Behauptung ausgesprochen, daß die „Konzeption der Quantenmoleküle“ in die Statistik der Hohlraumstrahlung von W. Bothe eingeführt worden ist. Das gleiche meint auch Herr K. C. Kar**. Da diese Behauptungen den Tatsachen nicht entsprechen, so sei mir an dieser Stelle gestattet, an die geschichtliche Entwicklung des Begriffs der „Quantenmoleküle“ zu erinnern.

Bereits im Jahre 1911 hat A. Joffé*** kurz bemerkt, daß zur Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes die Annahme der Assoziation der Einsteinschen Lichtquanten notwendig sei. Im Jahre 1913 habe ich eine Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes auf Grund der Einsteinschen Lichtquanten gegeben****. In der sich daran knüpfenden Polemik zwischen G. Krutkow und mir† wurden die Quantenmultipla als „Lichtmoleküle“ zum ersten Male erwähnt. Ausführlich habe ich diesen Gedanken im Jahre 1921 entwickelt†† und bewiesen, daß man die Hohlraumstrahlung so auffassen darf, als ob sie aus voneinander unabhängigen Teilstrahlungen bestünde, von denen jede einzelne aus Lichtmolekülen $1\,h\nu$, $2\,h\nu$, $3\,h\nu$ usw. zusammengesetzt ist.

Ein Jahr später hat Herr L. de Broglie†††, anscheinend ohne Kenntnis meiner Publikationen, den gleichen Gedanken ausgesprochen. Im Jahre

---

* R. C. Majumdar und D. S. Kothari, ZS. f. Phys. **60**, 250, 1930.
** K. C. Kar, Phys. ZS. **28**, 300, 1927.
*** A. Joffé, Ann. d. Phys. (4) **36**, 534, 1911.
**** M. Wolfke, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1123, 1215, 1913; **16**, 4, 1914.
† G. Krutkow, Phys. ZS. **15**, 133, 363, 1914; M. Wolfke, Phys. ZS. **15**, 308, 463, 1914.
†† M. Wolfke, ebenda **22**, 375, 1921.
††† L. de Broglie, C. R. **175**, 811, 1922.

1923 hat H. Bateman*, auf meiner Abhandlung fußend, ebenfalls den Begriff der Lichtmoleküle angewandt. Im gleichen Jahre hat W. Bothe** seine Arbeit über die „Quantenmoleküle" veröffentlicht und dort, wenn auch flüchtig, meine Abhandlung aus dem Jahre 1921 erwähnt.

Warschau (Polen), Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

* H. Bateman, Phil. Mag. (6) **46**, 977, 1923.
** W. Bothe, ZS. f. Phys. **20**, 145, 1923.

Berichtigung

zu der Arbeit: Über den Einfluß der Blendengröße auf den Absolutwert von Wirkungsquerschnittsmessungen*. Von Otto Beeck.

S. 254: In der oberen Grenze des fünffachen Integrals muß stehen H statt h.

S. 257: In der zweiten Formel muß stehen

$$-qpJ_0\int_{\dot{W}}^{W} e^{-qpx} \quad \text{statt} \quad J_0\int_{\dot{W}}^{W} e^{-qpx}.$$

* ZS. f. Phys. **61**, 251—262, 1930.

Über die Kohäsionsgrenzen des Steinsalzkristalls*.

Von **F. Blank** in Halle (Saale).

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 15. März 1930.)

Die vorliegende Arbeit ist der systematischen Untersuchung der Kohäsionseigenschaften des Steinsalzes in Abhängigkeit von seiner Vorgeschichte gewidmet. Bei Zugbeanspruchung von Steinsalzspaltstäbchen senkrecht zur Würfelebene tritt oberhalb einer bestimmten Zugspannung Translationsstreifung auf, welche eine einfache Ermittlung der Streckgrenze ermöglicht, die bei Zimmertemperatur stets unterhalb der Zerreißgrenze gefunden wird. Die zwölf untersuchten natürlichen Steinsalzarten verschiedener Herkunft ergaben durchaus individuelle Streckgrenzen und Zerreißfestigkeiten. Tempern bei 600° C dagegen erniedrigt diese Kohäsionsgrenzen bis zu gemeinsamen Kleinstwerten, was als Folge thermischer Entfestigung nachgewiesen wird. Tempern oberhalb 600° C liefert individuelle Zunahmen der Kohäsionsgrenzen, die mit „eingefrorenen" Wärmespannungen geringster Mengen „aktiver" Verunreinigungsatome zusammenhängen. Für reinste, mechanisch ungestörte natürliche Steinsalzkristalle folgt aus den Ergebnissen ein Wert der Streckgrenze von höchstens 70 g/mm², wogegen die Zerreißfestigkeit sicherlich unterhalb 217 g/mm² gelegen ist. Aus der Schmelze gezogene Steinsalzkristalle ergaben teilweise schwankende Werte der Kohäsionsgrenzen. Ihre Verschiedenheiten von den natürlichen Kristallen dürften sich auf Unterschiede der „aktiven" Verunreinigungsmengen sowie die andersartige Wärmevergangenheit zurückführen lassen. Ein Gehalt von 10^{-5} Mol $PbCl_2$ erhöht die Werte der Kohäsionsgrenzen der Schmelzflußkristalle auf etwa das Dreifache, womit das Bestehen einer erheblichen Reißverfestigung durch geringste Zusätze sichergestellt ist.

§ 1. Einleitung. Die bisherigen Bemühungen, für die Reißfestigkeit des Steinsalzkristalls bei Zug senkrecht zur Würfelebene eine einheitliche und reproduzierbare Größe zu erhalten, haben trotz zahlreicher Arbeiten noch zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. Einer Zusammenstellung der bisher erhaltenen einwandfreien Werte für die Reißfestigkeit des Steinsalzkristalls** kann man entnehmen, daß die von verschiedenen Forschern erhaltenen Zahlen zwischen 440 und 578 g/mm² gelegen sind. Die letzte Bestimmung durch E. Schmid und Vaupel*** ergab als Mittelwert aus neun Versuchen 407 g/mm².

Eine einheitliche Klärung dieser Unterschiede ist noch nicht erbracht worden. Die merkliche Abhängigkeit gewisser Kristalleigenschaften von

* Über einen Teil der nachfolgenden Ergebnisse wurde von Herrn Prof. Smekal anläßlich der Breslauer Gauvereinstagung vom 11. Januar 1930 bereits berichtet, siehe A. Smekal, Phys. ZS. **31**, 229, 1930.

** Vgl. A. Smekal, ZS. f. Phys. **55**, 297, 1929; ausführlicher im Beitrag „Kohäsion der Festkörper" in Auerbach-Hort, Handb. d. Mechanik **4** (im Erscheinen).

*** E. Schmid und O. Vaupel, ZS. f. Phys. **56**, 308, 1929.

den Entstehungsbedingungen der Kristalle* ließ diese Klärung als wünschenswert erscheinen. Die vorliegende Arbeit ist darum der systematischen Untersuchung der Kohäsionseigenschaften des Steinsalzkristalls in Abhängigkeit von seiner Vorgeschichte gewidmet worden.

Hierzu schienen folgende Wege Aussicht auf Erfolg zu bieten: 1. Die Untersuchung natürlicher Steinsalzkristalle verschiedener Herkunft. 2. Die planmäßige Verfolgung des zuerst von Obreimow und Schubnikoff** gefundenen Abfalls der Kohäsionsgrenzen des Steinsalzkristalls nach vorhergehender Erhitzung (Tempern). 3. Die Untersuchung künstlich aus dem Schmelzfluß hergestellter Steinsalzkristalle, die bisher noch nicht durchgeführt worden ist.

§ 2. Das natürlich gewachsene Steinsalzmaterial. Auch von optisch vollkommenstem natürlichem Steinsalz ist im allgemeinen nicht auszuschließen, daß es der plastizierenden Wirkung des Gebirgsdruckes ausgesetzt gewesen sein mag. Es war darum wünschenswert, Steinsalzspaltstücke möglichst verschiedener Herkunft zu untersuchen, vor allem aber in Hohlräumen frei aufgewachsene Kristalle, die mit Sicherheit noch keine merkliche mechanische Beeinflussung erfahren haben konnten. Da natürliches Steinsalz stets andere Alkalihalogenide in geringen Mengen als Verunreinigung enthält, ferner Spuren von Erdalkalien und Schwermetallverunreinigungen, konnte ein möglichst vielseitiges Versuchsmaterial auch über den etwaigen Einfluß verschiedener Verunreinigungsgehalte Aufschluß geben.

Es wurden insgesamt zwölf verschiedene Steinsalzproben genauer untersucht. Sie sind in der Reihenfolge ihrer Festigkeitswerte (Tabelle 2) numeriert worden. Tabelle 1 gibt Aufschluß über Fundorte bzw. Herkunft, sowie die optische Beschaffenheit der Kristalle. Die Kristalle Nr. 1 und 2 waren vollkommen frei aufgewachsen und sind nahezu unbeschädigt in unsere Hände gelangt; die Güte von Nr. 1 ist aus seiner Abbildung, Fig. 1, ersichtlich. Außer diesen beiden besaßen noch die zwei von Nr. 3 untersuchten Kristalle natürliche, sehr vollkommene Begrenzungsebenen; dieselben waren zum Teil Oktaederebenen, desgleichen die stark angelösten Begrenzungsebenen von Nr. 12.

Die meisten Kristalle erwiesen sich beim Spalten als mehr oder minder grobe Mosaikkristalle. Die Verwachsung der einzelnen, makroskopisch einheitlich reflektierenden Individuen folgt gelegentlich einer Würfelkante

* A. Smekal, ZS. f. Phys. **55**, 289, 1929.
** W. Obreimow und L. W. Schubnikoff, ebenda **41**, 907, 1927.

Tabelle 1. Übersicht über die untersuchten Kristallsorten.

Nr.	Fundort bzw. Herkunft	Optische Beschaffenheit	Bemerkung
1	Bochnia (Polen)	vollkommen	frei aufgewachsene Kristalle mit natürlichen Flächen
2	Staatsmuseum Wien	vollkommen	
3	S. Bernhardino (Kalifornien)	vollkommen	
4	Polen, gestiftet vom Seemann-Laboratorium, Freiburg i. Br.	vollkommen, stellenweise Durchwachsungen	Spaltstücke
5			
6			
7	Kaliforschungs-Anstalt Berlin		
8	Heilbronn		
9	Wieliczka (Polen)		
10	Staßfurt		
11	Bachmut (USSR)	sichtbare Translationsstreifung	teilweise mit natürl. angelösten Oktaederflächen
12	Vienenburg		

als „Faserachse". Fig. 2 zeigt dies an einem Spaltstück des Bachmuter Kristalls Nr. 11. Die Mosaiksteine waren mitunter so breit, daß die Zerreißstäbchen aus Einzelindividuen bestanden. Ein merklicher Einfluß davon, ob dies zutraf oder nicht, wurde nicht bemerkt.

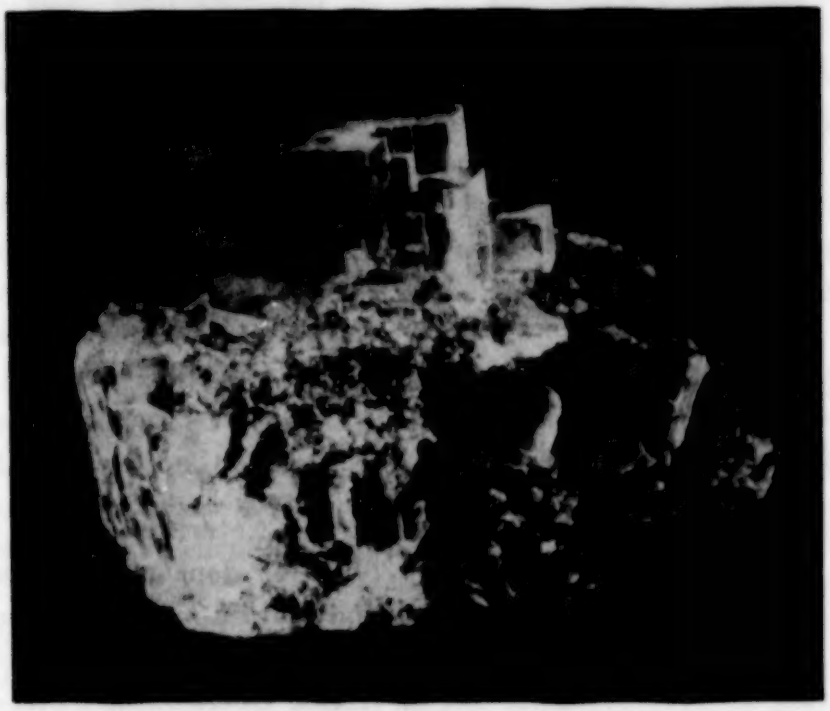


Fig. 1. Frei aufgewachsener Kristall aus Bochnia (Nr. 1). $^1/_2$ nat. Größe.

Das Vorhandensein einer von plastischer Verformung herrührenden Translationsstreifung (Gleitebenenspuren) war mehrfach mit freiem Auge

feststellbar, besonders deutlich bei Nr. 11 und 12; siehe auch Fig. 2. Der Anblick der Gleitebenenspuren erinnert an die kürzlich von Berg gegebenen Reflexionsbilder von Spaltebenen natürlicher Steinsalzkristalle, welche mit Röntgenstrahlen aufgenommen wurden*.

Bei der Beschaffung des benutzten Steinsalzmaterials wurde das Institut von mehreren Seiten in dankenswerter Weise unterstützt, insbesondere von Herrn Prof. A. Himmelbauer, Vorstand des Mineralogisch-petrographischen Instituts der Universität Wien. Der prachtvolle, frei aufgewachsene Kristall Nr. 2 wurde Herrn Prof. Smekal schon vor längerer

Fig. 2. Spaltstück des Steinsalzes von Bachmut (Nr. 11) mit natürlicher Translationsstreifung; die grobe „Mosaikstruktur" ist an der verschiedenen Reflexion erkennbar. ($^2/_3$ nat. Größe.)

Fig. 3. Schmelzflußeinkristall. (Nat. Größe.)

Zeit von Herrn Prof. Michel, Direktor am Naturhistorischen Staatsmuseum in Wien, zur Verfügung gestellt. Wir danken ferner der Berginspektion der Preußischen Bergwerks- und Hütten-A.-G. in Vienenburg, der Kaliforschungsanstalt in Berlin, Herrn E. Ritter von den Optischen Werkstätten B. Halle Nachf., Berlin, Herrn Oberbergrat Schreiber, Staßfurt, Herrn Dr. H. Seemann, Freiburg i. Br.

§ 3. Die Schmelzflußkristalle. Die Herstellung der Schmelzflußkristalle geschah im Prinzip in der von Kyropoulos angegebenen Weise durch Herausziehen aus der Schmelze, die aus reinsten „Kahlbaum"-

* W. Berg, Die Naturwissensch. **18**, 115, 1930.

Präparaten in unglasierten Porzellantiegeln im elektrischen Ofen hergestellt wurde. Die Kühlrohre, an denen der Kristall hängt, waren 7 cm hoch mit einem 0,1 mm starken Platinüberzug versehen. Bezüglich der Reinheit dieser Kristalle kann man den Arbeiten aus dem Pohlschen Institut, wo Kristalle nach dem gleichen Verfahren hergestellt werden, entnehmen, daß alle diese Kristalle Schwermetallverunreinigungen enthalten (in der Hauptsache Tl und Pb), jedoch in analytisch nicht mehr faßbaren Mengen. Der Verfasser hat in Gemeinschaft mit F. Urbach* zeigen können, daß aus einer mit Gold gesättigten (etwa 0,01 Mol-% Au) KCl-Schmelze nur etwa 10^{-5} Mol-% AuCl in den Kristall eingebaut werden; für NaCl dürfte dasselbe zu erwarten sein. Wenngleich nun die Arbeiten Kochs** gezeigt haben, daß Blei und Thallium in höherem Maße befähigt sind, in den Kristall eingebaut zu werden, wird man doch im Hinblick auf die bei den Versuchen sorgfältig beachtete Reinerhaltung des Schmelzgutes nur äußerst geringe Mengen von Schwermetallatomen im Kristall anzunehmen haben.

Die Schmelzflußkristalle zeigten natürliche Würfelbegrenzungsebenen mit abgerundeten Kanten, oft in bester Ausbildung, daneben traten Streifen von Rhombendodekaederflächen auf. Siehe Fig. 3.

Die Orientierung des Einkristalls zur Wachstumsrichtung war häufig so, daß die Wachstumsfläche selbst eine Würfelebene bildete (vgl. Fig. 3). In der Güte der Spaltbarkeit konnten die in die Zugrichtung fallenden Würfelebenen als Vorzugsrichtungen festgestellt werden. In einzelnen Fällen war eine angenäherte Parallelverwachsung mehrerer Ausgangskeime zu beobachten, die zu einer ähnlichen „Mosaikstruktur" führte, wie sie an natürlichen Kristallen auftritt.

§ 4. Die Versuchseinrichtung. Die zur Bestimmung der Reißfestigkeit der Kristalle benutzte Versuchsanordnung war im Prinzip der von E. Schmid und Vaupel*** ähnlich. Siehe Fig. 4. Der Kristallstab wurde zentrisch in die Fassungen F_1 und F_2 eingekittet. F_1 ruhte mit der Stahlspitze S auf einem Stahlbügel B, der an einer verstellbaren Eisenplatte angeschraubt war. Die untere Fassung F_2 besaß in ihrer Verlängerung einen Hohlkonus K_1, der mittels eines Metallkeiles k an dem Konus K_2 zu befestigen war. An K_2 schloß sich unmittelbar ein allseits bewegliches Stahlspitzengelenk G, das die Verbindung mit dem Belastungshebel H bildete. Die Belastung erfolgte durch einen Schwimmer mit einer Hebelübertragung 1 : 10. Besonderes Augenmerk mußte auf die genaue

* F. Blank und F. Urbach, Wiener Ber. **138** [2a], 701, 1929.
** W. Koch, ZS. f. Phys. **57**, 638, 1929.
*** l. c.

Zentrierung der eingekitteten Kristallstäbchen gelegt werden, da, wie schon Sella und Voigt* hervorgehoben haben, bei ideal spröden Körpern schon sehr geringe Dezentrierungen (etwa 0,1 mm) die Werte der Reißfestigkeit um 50 und mehr Prozent fälschen können. Da jedoch im folgenden gezeigt wird, daß sich Reißfestigkeiten bis nahezu auf $\pm 2\%$ reproduzieren lassen, kann diese Apparatur als vollkommen ausreichend angesehen werden. Den Grund hierfür sehen wir in der während der Untersuchung gefundenen Tatsache, daß entgegen den bisherigen Anschauungen Steinsalz kein ideal spröder Körper ist, sondern vor dem Zerreißen Gleitebenenbildung zeigt.

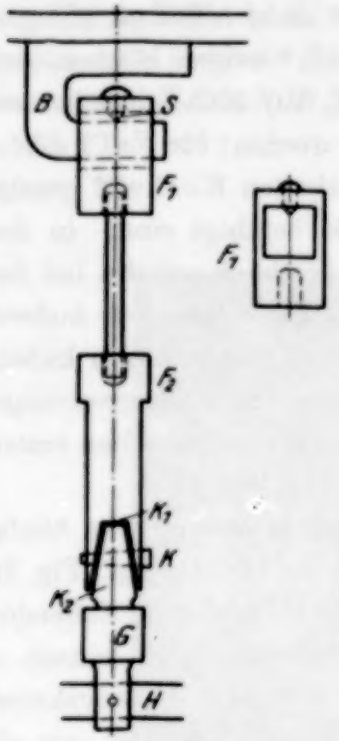


Fig. 4. Versuchsanordnung.

Als Kristallstäbchen wurden ausnahmslos sorgfältig hergestellte fehlerfreie Spaltstäbchen verwendet, deren Länge zwischen 10 und 50 mm und deren Querschnitt zwischen 1 und 10 mm² lag; die Zugrichtung verlief stets parallel einer Würfelkante. Die meisten der von anderen Autoren ausgeführten Reißfestigkeitsbestimmungen sind an bearbeiteten (abgedrehten oder geschliffenen) Kristallen angestellt worden und unterliegen daher dem Bedenken, daß durch die Bearbeitung eine unkontrollierbare Verfestigung des Kristalls eingetreten ist. Weiterhin hat gerade erst die Verwendung von Stäbchen mit spiegelnden Spaltflächen die Beobachtung der während des Zugversuchs auftretenden Translationsstreifung ermöglicht (§ 5).

§ 5. Bestimmung der Streckgrenze. Wie soeben erwähnt, hat die Beobachtung des Kristallstäbchens während des Zugversuchs ergeben, daß vor dem Reißen plastische Deformation der Kristalle durch Gleitung nach Rhombendodekaederflächen eintritt, die sich durch die an den Spaltflächen erscheinende Translationsstreifung kundgibt. Demnach ist also die bisherige Anschauung, die Elastizitätsgrenze des Steinsalzkristalls liege bei Zimmertemperatur und für Zug senkrecht zur Würfelebene höher als die Zerreißgrenze**, ganz allgemein unzutreffend.

* A. Sella und W. Voigt, Wied. Ann. **48**, 636, 1893.

** Vgl. A. Joffé, M. W. Kirpitschewa und M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924, sowie A. Joffé und M. Lewitzky, ebenda **31**, 576, 1925.

Zunächst sei die Beschaffenheit der Translationsstreifung kurz beschrieben. Auf zwei gegenüberliegenden Flächen des Kristalls tritt eine bei geeigneter Beleuchtung sichtbare Streifung senkrecht zur Zugrichtung auf; mit steigender Belastung nimmt die Zahl der Streifen zu, auch kann eine Zunahme der Abgleitungen wahrnehmbar sein. Fig. 5 zeigt ein Stäbchen mit Translationsstreifung. Unter 45° gegen die Würfelebene geneigte Gleitspuren werden, der Gleitrichtung entsprechend, beim Zugversuch nicht sichtbar. Die Translationsstreifung auf nur einem Paar gegenüberliegender Stäbchenflächen entspricht einer Bevorzugung eines oder zweier von den vier zur Zugrichtung gleichberechtigten Translationssystemen. Streifungen auf allen vier Seitenflächen sind nur in seltenen Fällen beobachtet worden. Die in Fig. 2 deutlich sichtbare unter 45° geneigte Gleitzone rührt offenbar von plastischer Druckverformung her, bei der auch mit seitlichen Verschiebungen gerechnet werden kann.

Fig. 5.
Zerreißstäbchen mit Translationsstreifung. (Nat. Größe.)

Für den Beginn des Auftretens sichtbarer Translationsstreifung ist eine bestimmte Zugspannung charakteristisch, die somit eine Streckgrenze (Beginn einer merklichen dauernden Verformung) des Kristalls darstellt. Gegenüber der Bestimmung von Verlängerungen hat diese Methode den Vorteil, größenordnungsmäßig erheblich kleinere Deformationen anzuzeigen (etwa einige 10^{-5} cm). So konnten E. Schmid und Vaupel* mikroskopisch keine bleibende Dehnung natürlicher Steinsalzkristalle feststellen.

Es sei gleich an dieser Stelle bemerkt, daß die Größe der an einem Kristall erzielten maximalen Abgleitung, erkennbar an der Größe der durch die Translation gebildeten Stufen, deutlich eine Abhängigkeit von verschiedenen Umständen gezeigt hat. Es wirken im Sinne kleinerer Abgleitungen: 1. Vergrößerung des Querschnitts des Kristallstäbchens; 2. ein Gehalt an Fremdatomen, insbesondere von Schwermetallen; 3. bereits vorhandene mechanische Verfestigung des Materials.

Schließlich sei hervorgehoben, daß namentlich bei sehr weichen Kristallen — dem sogenannten „plastischen" Steinsalz — bereits infolge des Spaltens Translationsstreifung entstehen kann. Es bleibt daher fraglich, ob eine Herstellung mechanisch völlig störungsfreier Kristallstäbchen durch Spalten überhaupt möglich ist.

---

wonach die Elastizitätsgrenze (Streckgrenze) bei Zimmertemperatur nur röntgenoptisch am bewässerten Kristall feststellbar wäre.

* l. c.

Die Ermittlung der Streckgrenze während des Zugversuchs geschah in der Weise, daß die Zugspannung um jeweils 10 g/mm² gesteigert und das Auftreten der ersten Gleitlinien (manchmal zunächst nur einiger weniger) beobachtet wurde. Als Wert für die Streckgrenze war dann das Mittel aus vorletzter und letzter Belastungsablesung maßgebend. Zwischen die einzelnen Belastungsstufen wurden Pausen bis zu 5 Minuten eingelegt, um die Ausbildung der Gleitebenen abzuwarten; in Übereinstimmung mit den Wahrnehmungen von Obreimow und Schubnikoff* an getemperten Kristallen ergab nämlich auch schon die visuelle Beobachtung, daß die Gleitebenenbildung nicht sogleich mit der Belastungssteigerung einsetzt, sondern merklich später eintreten kann.

Für die anschließende Bestimmung der Reißfestigkeit war nunmehr zu beachten, daß die vorangegangene plastische Verformung des Kristalls eine Reißverfestigung bewirkt haben könnte. Wenn dies in merklichem Ausmaße zutraf, bestand auch die Möglichkeit einer Abhängigkeit der Reißfestigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit, da die Ausbildung sichtbarer Gleitspuren, wie eben erwähnt, Zeit beanspruchen kann. In der Tat sollte eine derartige Abhängigkeit der Reißfestigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit nach Kindt** vorhanden sein. Eigene Versuche mit einem der Kindtschen Versuchsanordnung nachgebildeten Apparat haben jedoch ergeben, daß diese Abhängigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit nur durch die Mangelhaftigkeit dieser Apparatur vorgetäuscht wird. (Einseitige Klemmung der Kristallstäbchen und veränderliche Knickbeanspruchung der Stäbchen infolge zu geringer Einstellungszeit der beweglichen, den Kristall haltenden Klemmbacken.) Versuche von Knobbe*** am hiesigen Institut ergaben dagegen, daß nach dem hier benutzten Verfahren wenigstens bei der Kristallart Nr. 10 ein Einfluß der Belastungsgeschwindigkeiten zwischen 1 und 100 g/sec nicht besteht. Die etwa eintretende Reißverfestigung muß hier demnach schon bei recht großen Belastungsgeschwindigkeiten vorhanden sein.

§ 6. Streckgrenze und Zerreißfestigkeit natürlicher Steinsalzkristalle. Die Ergebnisse der Bestimmung von Streckgrenze und Reißfestigkeit sind für die zwölf genauer untersuchten natürlichen Kristallsorten (Tabelle 1) in Tabelle 2 zusammengestellt.

---

* l. c.

** H. Kindt, Dissertation Greifswald 1925. Infolge der oben betonten Mängel der von Kindt (und ebenso von H. Schober, Wiener Anz. 1929, Nr. 17) benutzten Methode sind die damit erhaltenen auffallend geringen Zerreißfestigkeiten (z. B. 150 g/mm²) nicht als reell anzusehen.

*** H. Knobbe, Staatsexamenarbeit Halle 1930.

Tabelle 2. Streckgrenzen S und Zerreißfestigkeiten Z natürlicher Steinsalzkristalle in g/mm² ∥ (100).

Nr.	Kristallart Herkunft	S g/mm²	Mittl. Fehler ± %	Z g/mm²	Mittl. Fehler ± %	$Z-S$ g/mm²
1	Bochnia	70	~ 1	217	6,6	147
2	Museum	180	2	240	2,4	60
3	S. Bernhardino . .	180	~ 4	251	18,0	71
4	Seemann I	170	~ 2	259	6,1	89
5	Seemann II	> 200	~ 5	284	5,8	< 84
6	Seemann III . . .	270	~ 5	294	6,5	24
7	Kaliforsch.	250	~ 2	299	2,5	49
8	Heilbronn	290	~ 2	328	5,3	38
9	Wieliczka	—	—	463	11,0	—
10	Staßfurt	420	~ 5	481	2,2	61
11	Bachmut	500	~ 4	582	4,8	82
12	Vienenburg	—	—	1722	3,3	—

Die für die Streckgrenzen angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus fünf bis zehn Bestimmungen; nach dem oben geschilderten Verfahren zur Bestimmung der Streckgrenzen ist eine genaue Angabe ihrer Fehlergrenzen nicht möglich. Die Mittelwerte der Zerreißfestigkeiten beziehen sich stets auf zehn Einzelbestimmungen. Um die individuelle Reproduzierbarkeit bei den verschiedenen Kristallarten zu belegen, sind in Tabelle 3 die Einzelwerte mitgeteilt.

Tabelle 3. Einzelwerte der Reißfestigkeit von Steinsalzkristallen verschiedener Herkunft. Z in g/mm² ∥ (100).

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	208	235	271	262	251	291	304	338	432	466	602	1793
	228	248	365	260	255	291	301	305	518	488	570	1737
	211	238	200	238	293	319	298	304	485	491	598	1654
	203	237	262	285	281	320	301	305	440	488	571	1606
	215	236	200	259	296	253	303	330	400	480	532	1807
	250	243	252	223	300	268	287	336	410	481	584	1655
	210	241	268	271	300	301	306	344	431	480	615	1741
	231	251	234	258	289	298	306	333	463	462	542	1780
	201	240	202	271	296	288	282	359	580	473	586	1776
	214	231	258	263	278	309	297	329	467	498	622	1672
Mittelwerte . .	217	240	251	259	284	294	299	328	463	481	582	1722
Mittl. Fehler in %	6,6	2,4	18,0	6,1	5,8	6,5	2,5	5,3	11,0	2,2	4,8	3,3

Man sieht, daß — die Eignung des Materials vorausgesetzt — die Reißfestigkeit bis auf nahezu ± 2% festgelegt werden kann.

Während die bisherigen Messungen der Reißfestigkeit natürlicher Steinsalzkristalle, wie schon eingangs erwähnt, Zahlen zwischen 400 und 600 g/mm² ergeben hatten, zeigt sich nun, daß die an einem umfassenden

Material verschiedenster Herkunft erhaltenen Werte weitaus größere Verschiedenheiten aufweisen. Ebensolche Verschiedenheiten zeigen auch die hier zum ersten Male bestimmten Streckgrenzen. Die Genauigkeit, mit welcher die Kohäsionsgrenzen der einzelnen Kristallsorten festgelegt werden konnten, schließt es ein für allemal aus, die bisher gefundenen Verschiedenheiten allein auf Mängel der Versuchsumstände zurückzuführen — was hinsichtlich der älteren Ergebnisse allenfalls noch denkbar gewesen wäre. Es ist daher zunächst nicht möglich, für das natürliche Steinsalz schlechthin bestimmte Kohäsionsgrenzen anzugeben*.

Wenn man die gefundenen Verschiedenheiten betrachtet, so fällt sofort auf, daß die Kleinstwerte an den frei aufgewachsenen Kristallen Nr. 1 und 2 auftreten, bei denen vorangegangene plastische Verformung durch Gebirgsdruck oder sonstige Wirkungen ausgeschaltet waren. Es ist daher naheliegend, die höheren Werte der übrigen Kristallarten in erster Linie auf Verfestigung durch unbekannte vorangegangene plastische Verformung zurückzuführen. Zugunsten dieser Annahme spricht eindeutig die bereits erwähnte Feststellung (§ 2), daß alle Kristalle mit hoher Reißfestigkeit auf ihren Spaltflächen Gleitspuren zeigten, in höchstem Maße der Kristall Nr. 12 mit der größten erhaltenen Zerreißfestigkeit.

Wie gleich vorweggenommen sei, haben die Temperversuche an diesen Kristallen die Auffassung der mechanischen Verfestigung als Hauptursache der hohen Reißfestigkeit durchaus bestätigt. Die am natürlichen Kristall Nr. 1 erhaltenen Kleinstwerte von Streckgrenze und Zerreißfestigkeit sollten demnach den Kohäsionswerten der vollkommensten natürlichen Kristalle am nächsten stehen.

Aus der Tabelle 2 ist noch zu entnehmen, daß die Streckgrenzen S der Kristalle und ihre Reißfestigkeiten Z im allgemeinen parallel gehen. Doch zeigen die Differenzen $Z—S$ weder einen deutlichen Gang mit den Streckgrenzen noch den Zerreißfestigkeiten. (Vgl. Tabelle 2.)

---

* In dieser Verbindung sei darauf hingewiesen, daß mehrfach verschiedene Kristallblöcke des gleichen Fundortes verschiedene Kohäsionswerte ergeben haben. Es ist naheliegend, dies mit den Angaben von A. Joffé und M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **31**, 576, 1925, in Zusammenhang zu bringen, wonach das dort untersuchte Bachmuter Steinsalz z. B. in Luft, H_2 und CO_2 eine „normale" Zerreißfestigkeit von etwa 400 g/mm² besitze, im Vakuum dagegen 600 bis 900 g/mm². Immerhin fällt auf, daß der Vakuumwert 600 g/mm² praktisch mit der obigen Zahl 582 g/mm² des hier untersuchten Bachmuter Salzes zusammenfällt, wogegen die erstgenannten niedrigeren Werte vielleicht auf die Temperwirkung einer mäßigen Erwärmung zwecks Trocknung (vgl. unten Fig. 10) zurückzuführen sind, da der Wassergehalt des Joffé'schen Steinsalzmaterials besonders angemerkt wird.

Die deutliche Verschiedenheit in den Z—S-Werten der einzelnen Kristalle drückt sich beim Zugversuch ferner dadurch aus, daß Kristalle mit großem Z—S-Wert auch verhältnismäßig große plastische Dehnungen ergeben. Ferner wurden bei derartigen Kristallen, namentlich bei den besonders plastischen Kristallen Nr. 1, 2 und 3, auch auf den Reißflächen Gleitebenenspuren bemerkt. Bei diesen plastischen Kristallen muß daher jedenfalls mit einer merklichen Reißverfestigung gerechnet werden. Am deutlichsten bemerkbar war dies beim Kristall Nr. 1 ($S = 70$ g/mm², $Z—S = 147$ g/mm²), der gelegentlich ohne ersichtliche Ursache ganz besonders hohe Zerreißfestigkeiten ergab. So wurden zwei Werte für Z von Kristall Nr. 1 erhalten, nämlich 311 und 374 g/mm², die aus den Werten in Tabelle 3 völlig herausfallen und deshalb in diese nicht aufgenommen worden sind.

§ 7. Einfluß des Temperns auf die Kohäsionsgrenzen der natürlichen Kristalle. Wenn die oben ausgesprochene Meinung zutreffend ist, daß die Hauptursache der verschiedenen Kohäsionswerte verschiedener Kristallarten auf wechselnde Verfestigung zurückzuführen sei, dann müßte es möglich sein, diese Unterschiede durch geeignete Wärmebehandlung zu beseitigen. Frühere Versuche von Obreimow und Schubnikoff* sowie Schmid und Vaupel** an bei 600° C langdauernd getemperten Steinsalzkristallen ergaben Streckgrenzen von etwa 75 g/mm², was in der Tat mit der Streckgrenze 70 g/mm² des ungetemperten natürlichen Kristalls Nr. 1 übereinstimmt.

Die Temperversuche wurden in der Weise ausgeführt, daß Spaltstäbchen des betreffenden Kristalls in einem elektrischen Ofen während 6 Stunden auf bestimmter Temperatur gehalten und dann nach dem Ausschalten des Heizstromes im Ofen erkalten gelassen wurden. Die Bestimmung der Streckgrenze und Zerreißfestigkeit geschah in der üblichen Weise.

Schon einige Vorversuche mit zweistündiger Temperdauer an den Kristallen Nr. 2, 8 und 10 hatten ergeben***, daß durch die Erhitzung die Kohäsionsgrenzen verschiedener Kristalle erniedrigt werden und einem nahezu gleichen Endwert zustreben. Darüber hinaus zeigte sich bei hohen Temperaturen bis zu 780° C ein verhältnismäßig schwächerer Wiederanstieg der Kohäsionsgrenzen, der in allen Fällen außerhalb der Fehlergrenzen liegt. Dieses Verhalten zeigten in wechselndem Ausmaß auch alle

* l. c.
** l. c.
*** Vgl. Phys. ZS. **31**, 229, 1930, Fig. 1.

übrigen untersuchten Kristalle. Im folgenden soll ein Überblick über die an verschiedenen Kristallen erhaltenen Tempereffekte gegeben werden.

Zur Untersuchung gelangten die Kristalle Nr. 1, 2, 8, 10, 11 und 12, bei welchen die Kohäsionsgrenzen für mehrere Erhitzungstemperaturen ermittelt wurden, und die Kristalle Nr. 3, 4, 5, 6 und 7, für welche nur Temperwerte bei 600 und 780° C vorliegen. Die letztere, höchste Temperaturstufe konnte mit Rücksicht auf die Lage des Schmelzpunktes des Steinsalzes (800° C) nicht überschritten werden.

Tabelle 4. Streckgrenzen natürlicher getemperter Steinsalzkristalle für Zug || (100) in g/mm². Mittelwerte aus je fünf Messungen.

Kristall Nr.	Erhitzungstemperatur in °C							Temperdauer in Stunden
	20*	200	400	500	600	700	780	
1	70	60	60	—	50	—	90	6
2	180	—	160	—	100	140	180	2
		160	140	140	50	80	190	6
8	290	—	—	—	80	—	140	2
		240	135	110	85	130	210	6
10	420	300	200	100	95	180	—	2
		—	200	—	100	—	210	6
11	500	260	120	110	80	90	160	6
12	—	—	—	—	—	—	340	6

Tabelle 5. Zerreißfestigkeiten natürlicher getemperter Steinsalzkristalle für Zug || (100) in g/mm². Mittelwerte aus je fünf Messungen.

Kristall Nr.	Erhitzungstemperatur in °C							Temperdauer in Stunden
	20*	200	400	500	600	700	780	
1	217	208	209	—	166	—	180	6
2	240	—	200	—	169	172	193	2
		221	180	182	159	156	200	6
8	328	—	—	—	159	—	175	2
		288	210	200	153	213	283	6
10	481	363	314	234	193	236	—	2
		—	291	—	179	—	234	6
11	582	347	255	266	175	167	206	6
12	1722	—	512	—	319	—	388	6

In Tabelle 4 und 5 sind für die erstgenannten Kristalle die Werte der Kohäsionsgrenzen eingetragen, wobei jeder Wert das Mittel aus mindestens fünf Versuchen darstellt. Tabelle 6 enthält eine Zusammenstellung der Temperwerte sämtlicher Kristalle für 600 und 780° C.

* Ausgangswerte.

Tabelle 6. Kohäsionsgrenzen natürlicher getemperter Steinsalzkristalle; Z, $S \parallel (100)$ in g/mm²; Temperdauer 6 Stunden; Mittelwerte aus je fünf Messungen.

Kristall Nr.	Streckgrenzen			Zerreißfestigkeiten		
	Erhitzungstemperatur in °C					
	20*	600	780	20*	600	780
1	70	50	90	217	166	180
2	180	50	190	240	159	200
3	180	100	140	251	165	219
4	170	80	150	259	160	171
5	200	80	150	284	165	172
6	270	80	130	294	158	170
7	250	80	250	299	166	290
8	290	85	210	328	153	283
9	—	—	—	463	—	—
10	420	100	210	481	179	234
11	500	80	160	582	175	206
12	—	—	340	1722	319	388

Zur Darstellung der individuellen Unterschiede der einzelnen Steinsalzsorten sollen im folgenden die Tempereffekte graphisch dargestellt werden. Als Abszissen sind die Erhitzungstemperaturen in ° C, als Ordinaten die Werte von Reißfestigkeit und Streckgrenze in g/mm² aufgetragen, wie sie in Tabelle 5 enthalten sind. Die Temperdauer betrug in allen Fällen 6 Stunden.

Der frei aufgewachsene Kristall Nr. 1 (Fig. 6) mit $Z = 217$ g/mm², $S = 70$ g/mm², zeigt bis über 400° C hinaus nur eine geringfügige Abnahme der Kohäsionswerte, erreicht etwa bei 600° C die Minimalwerte $Z = 166$ g/mm², $S = 50$ g/mm², um bei 780° C ($Z = 180$ g/mm²) hinsichtlich der Streckgrenze $S = 90$ g/mm² sogar über den Ausgangswert anzusteigen. Beim frei aufgewachsenen Kristall Nr. 2 (Fig. 7) findet sich eine nur wenig stärkere Abnahme der Kohäsionsgrenzen, die bei 600 bzw. 700° C ihr Minimum mit $Z = 159$ bzw. 156 g/mm² und $S = 50$ bzw. 80 g/mm² erreichen. Der Anstieg über 700° C ist wiederum nur sehr schwach in der Reißfestigkeit ($Z = 200$ g/mm²), ganz erheblich dagegen in der Streckgrenze ($S = 190$ g/mm²) ausgeprägt, die über ihren Ausgangswert (180 g/mm²) ansteigt. Demgemäß ($Z - S = 20$ g/mm²) ist auch (vgl. § 6) der Betrag der Abgleitung hier sehr klein. Bei Kristall Nr. 8 (Fig. 8) finden wir wieder einen Abfall der Kohäsionsgrenzen bis 600° C auf die Werte $Z = 153$ bzw. $S = 85$ g/mm². Dann aber folgt ein steiler Anstieg, der bei 780° C mit den Werten $Z = 283$ und $S = 210$ g/mm² bereits den Ausgangswerten nahekommt. Auch hier erreicht die Differenz $Z - S$ in der Nähe

* Ausgangswerte.

des Minimums der Kohäsionsgrenzen ihr Maximum und nimmt dann wieder ab. Kristall Nr. 10 (Fig. 9) zeigt im allgemeinen das gleiche Verhalten wie Nr. 8, doch bleiben die Kohäsionsgrenzen beim Minimum etwas höher, der darauffolgende Anstieg ist schwächer ausgeprägt. Auch bei

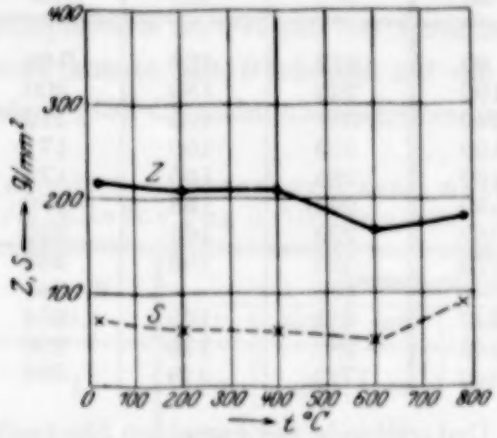


Fig. 6. Kohäsionsgrenzen des frei aufgewachsenen Kristalls Nr. 1 in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur.

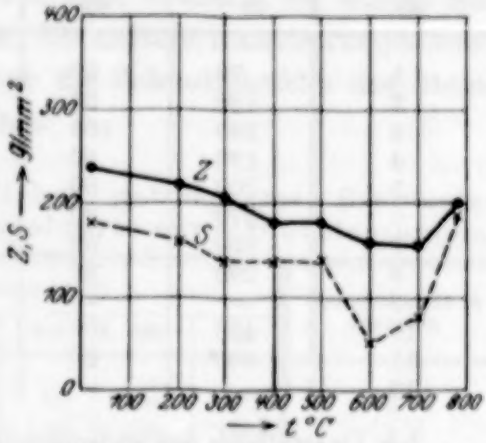


Fig. 7. Kohäsionsgrenzen des frei aufgewachsenen Kristalls Nr. 2 in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur.

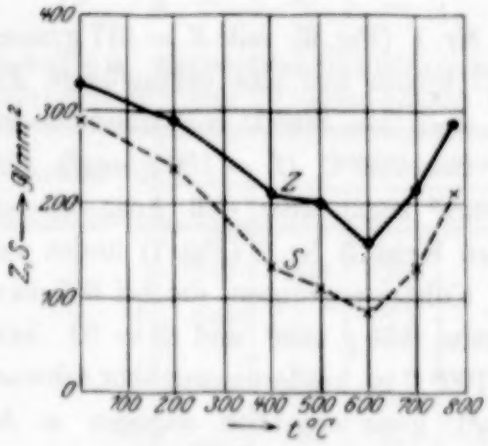


Fig. 8.
Kohäsionsgrenzen des Kristalls Nr. 8.

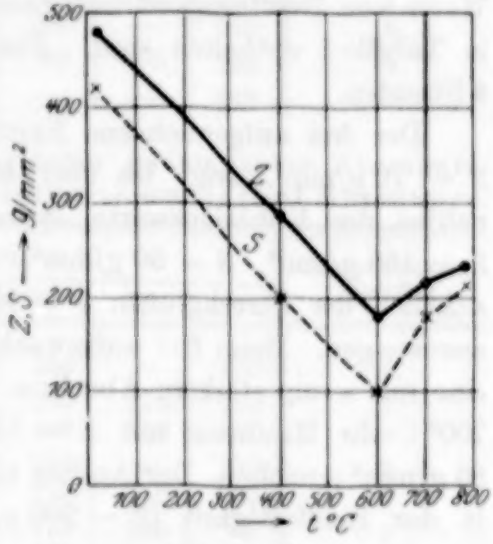


Fig. 9.
Kohäsionsgrenzen des Kristalls Nr. 10.

Kristall Nr. 11 (Fig. 10) sinken die Kohäsionsgrenzen von ihrem hohen Anfangswert rasch ab und erreichen bei 600 bis 700° C mit $Z = 167$ und $S = 80$ g/mm² ein mit den übrigen Kristallen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmendes Minimum. Der darauffolgende Anstieg ist sehr klein. In der Lage des Minimums zwischen 600 und 700° C und dem schwachen Anstieg oberhalb 700° C gleicht dieser Kristall vollkommen dem frei auf-

gewachsenen Kristall Nr. 2. Ob der bei 500° C auftretende Knick der Kurve reell ist oder nur auf einer zufälligen Häufung hoher Werte (Reißverfestigung?) beruht, kann nicht entschieden werden. Auch hier erreicht die Differenz $Z-S$ in der Nähe des Minimums der Kohäsionsgrenzen ihr Maximum, um dann wieder abzufallen. Für Kristall Nr. 12 mit der Reißfestigkeit $Z = 1722$ g/mm² ist in Fig. 11 der Ordinatenmaßstab dreifach verkleinert. Der Abfall der Reißfestigkeit (die Streckgrenze konnte infolge

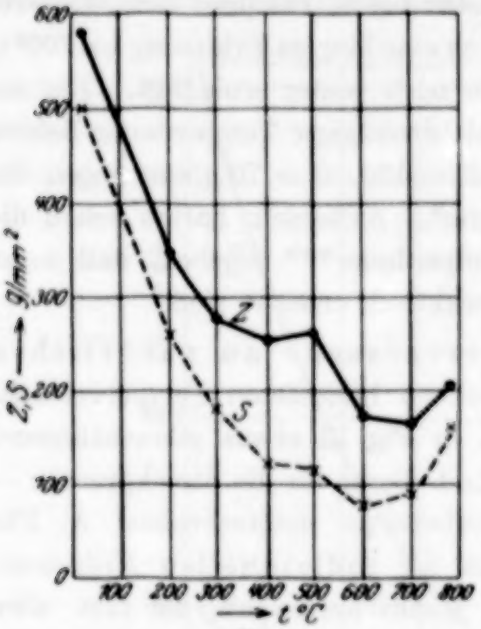


Fig. 10.
Kohäsionsgrenzen des Kristalls Nr. 11.

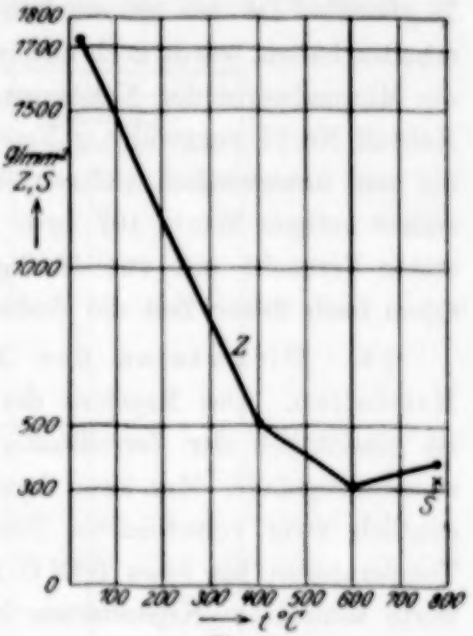


Fig. 11.
Kohäsionsgrenzen des Kristalls Nr. 12.

bereits vorhandener sehr starker Translationsstreifung nicht bestimmt werden) erreicht auch hier bei 600° C sein Minimum mit 319 g/mm², das allerdings beträchtlich höher liegt als das der übrigen Kristalle. Selbst nach 18stündigem Tempern konnte kein wesentlich tieferer Wert beobachtet werden. Der Anstieg bei hohen Temperaturen ist deutlich ausgeprägt, für 780° C beträgt $Z = 388$ g/mm².

Die übrigen Kristalle Nr. 3, 4, 5, 6 und 7 zeigen im allgemeinen das gleiche Verhalten, wie aus Tabelle 6 zu entnehmen ist. Bemerkenswert ist das Verhalten des Kristalls Nr. 7 mit der normalen Reißfestigkeit 299 g/mm², der bei 600° C die üblichen Werte ($Z = 166$, $S = 80$ g/mm²) zeigt, bei 780° C aber mit $Z = 290$, $S = 250$ g/mm² die Ausgangswerte wieder erreicht. Auch Kristall Nr. 3 zeigt einen ausgeprägten Anstieg seiner Kohäsionsgrenzen über 600° C bis auf $Z = 219$, $S = 140$ g/mm² bei 780° C. Hingegen weisen die Kristalle Nr. 4, 5 und 6 mit den Werten $Z = 171$ bzw. 172 bzw. 170 g/mm² die tiefsten Werte auf.

Obreimow und Schubnikoff* sowie Schmid und Vaupel** haben nach dreitägigem Tempern von natürlichem Steinsalz auf 600° C — nach den vorliegenden Ergebnissen gerade die Minimumtemperatur — ähnliche geringe Kohäsionswerte wie die hier gefundenen festgestellt. Die ersteren haben nach der Methode der Spannungsdoppelbrechung für die Streckgrenze etwa 75 g/mm² ermittelt, die letzteren für die Reißfestigkeit 199 g/mm² und für die mikroskopisch bestimmte Streckgrenze 75 g/mm². Da wir schon nach sechsstündigem Tempern tiefere Werte erhalten haben, wurde noch untersucht, ob eine längere Erhitzung bei 600° C die Minimalwerte der Kohäsionsgrenzen noch weiter erniedrigt. Ein am Kristall Nr. 11 ausgeführter Versuch mit dreitägiger Temperdauer lieferte die nur unwesentlich tieferen Werte $Z = 153$, $S = 70$ g/mm gegen die sechsstündigen Werte 167 bzw. 80 g/mm². Außerdem hatten schon die ersten Versuche mit zweistündiger Temperdauer*** ergeben, daß sogar schon nach dieser Zeit die Endwerte praktisch erreicht sind.

§ 8. Diskussion der Temperversuche an natürlichen Kristallen. Das Ergebnis der vorstehend berichteten Temperversuche ist hinsichtlich der Zerreißfestigkeiten in Fig. 12 etwas schematisierend zusammengefaßt. Man kann daran — und ebenso für die Streckgrenzen — deutlich zwei verschiedene Temperaturbereiche unterscheiden: A. Für Temperaturen bis etwa 600° C nehmen die individuellen Kohäsionswerte sämtlicher Kristallarten bis zu Kleinstwerten ab, die fast allen Kristallarten gemeinsam sind, und gerade bei 600 bis 650° C erreicht werden. B. Bei Temperung oberhalb 600° C zeigen die verschiedenen Kristallarten individuelle Zunahmen der Kohäsionswerte.

A. Die Abnahme der individuellen Festigkeitswerte der Kristalle bis zu den gemeinsamen Endwerten bei 600° C (Tabelle 6) entspricht völlig der Erwartung, daß die Unterschiede der Ausgangswerte hauptsächlich durch wechselnde Verfestigungsgehalte bedingt seien. Man darf daher annehmen, daß mit Temperung bis 600° C thermische Entfestigung der Kristalle verbunden ist. Ob nebenher noch sonstige Veränderungen ihres Feinbaues stattfinden, kann auf Grund der Festigkeitsuntersuchungen allein nicht gesondert beurteilt werden****. Es ist sehr befriedigend, daß

* l. c.
** l. c.
*** Vgl. Phys. ZS. **31**, 229, 1930, Fig. 1.
**** Hier ist darauf hinzuweisen, daß die Temperung auch z. B. ein Austreiben etwaiger Flüssigkeitsgehalte der Kristalle bewirkt; ferner treten nach F. Quittner und A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929, Änderungen der Ionenleitfähigkeit sowie der Färbungseigenschaften der Kristalle ein.

bei den von vornherein am wenigsten gestörten Kristallen Nr. 1 und 2 durch das Tempern nur ziemlich geringfügige Änderungen der Kohäsionswerte herbeigeführt werden. Auch die Gesamtheit der Temperversuche würde somit dafür sprechen, daß die Festigkeitseigenschaften des Kristalls Nr. 1 jenen der vollkommensten Kristalle gleicher Entstehungsart nahekommen.

Eine Überprüfung der Annahme, daß Tempern bis 600° C vorwiegend mit thermischer Entfestigung gleichbedeutend ist, war durch Untersuchung

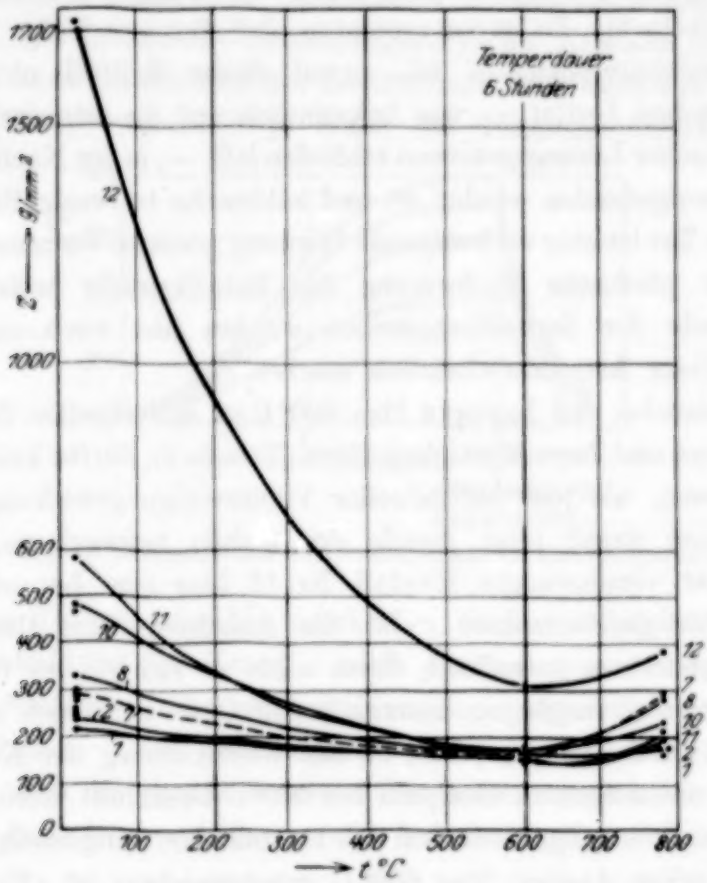


Fig. 12. Zerreißfestigkeiten natürlicher Steinsalzkristalle in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur.

der Frage möglich, ob die bei 600 bis 650° C erreichten Tiefstwerte der Kohäsionsgrenzen durch darauffolgendes Tempern bei niedrigerer Temperatur verändert würden. Hierzu wurden bei 600° C getemperte Spaltstäbchen des Kristalls Nr. 11 einer sechsstündigen Erhitzung auf 400° C

Änderungen der Färbungseigenschaften durch das Tempern wurden auch an den hier untersuchten Kristallen mehrfach festgestellt und werden im hiesigen Institut zurzeit genauer verfolgt.

unterworfen. Die hierauf gefundenen Kohäsionsgrenzen betrugen $Z = 179$, $S = 80$ g/mm² (Mittelwerte aus fünf Bestimmungen), was mit den 600° C-Werten identisch ist, während ein Effekt bei dem steilen Abfall der Temperkurve (Fig. 10) gerade hier sich deutlich hätte zeigen müssen. Der Abfall der Kohäsionswerte infolge des Temperns ist demnach hier als thermisch irreversibel zu bezeichnen, ganz so wie es im Falle thermischer Entfestigung zu erwarten ist.

Eine sehr merkliche Abweichung von den gemeinsamen Tiefstwerten der Kohäsionsgrenzen nach Temperung bei 600° C weist nur der Kristall Nr. 12 auf (Tabelle 6). Es ist zu vermuten, daß dies eine Folge besonders hohen Verunreinigungsgehaltes ist, zumal dieser Kristall oktaedrische Begrenzungsflächen besitzt — was bekanntlich auf die seinerzeitige Mitwirkung spezifischer Lösungsgenossen schließen läßt —, in der Nachbarschaft von Carnallit aufgefunden worden ist und zahlreiche trübende Einschlüsse besitzt. In der Tat ist eine verfestigende Wirkung geringer Verunreinigungsmengen gegen plastische Verformung für Metallkristalle wohlbekannt; die Unterschiede der Zerreißfestigkeiten würden hier auch eine Reißverfestigung dieser Art wahrscheinlich machen.

B. Die Tatsache, daß Tempern über 600° C zu individuellen Zunahmen von Streckgrenze und Zerreißfestigkeit führt (Tabelle 6), dürfte keine andere Deutung zulassen, als jene individueller Verunreinigungswirkungen. In Übereinstimmung damit zeigt gerade der soeben besprochene, voraussichtlich stärker verunreinigte Kristall Nr. 12 hier eine besonders ausgesprochene Festigkeitszunahme. Ist die Annahme eines thermischen Verunreinigungseffektes zutreffend, dann sollte er sich — im Gegensatz zu den Entfestigungsvorgängen unterhalb 600° C — thermisch reversibel verhalten. Es wurde daher geprüft, ob der Wiederanstieg der Kohäsionsgrenzen durch nachfolgendes Tempern bei 600° C beeinflußt werden kann. Der Versuch wurde mit Spaltstäbchen des Kristalls Nr. 8 angestellt, welcher durch einen starken Anstieg über 600° C gekennzeichnet ist (Fig. 8); die Stäbchen waren zuvor bei 780° C 6 Stunden getempert worden. Nachfolgendes sechsstündiges Erhitzen auf 600° C ergab das übliche Minimum des Kristalls mit $Z = 154$ und $S = 80$ g/mm² (Mittelwert aus fünf Bestimmungen), demnach vollkommene Reversibilität. Durch einen besonderen Versuch am Kristall Nr. 8 wurde auch noch sichergestellt, daß der Wiederanstieg der Kohäsionsgrenzen bei hoher Temperatur mit etwaigen Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit nicht zusammenhängt. Ein größerer Block des Kristalls Nr. 8 wurde 6 Stunden auf 780° C erhitzt und nach dem Erkalten die Zerreißstäbchen herausgespalten. Es zeigte

sich, daß die so erhaltenen Kohäsionswerte $Z = 280$ und $S = 220$ g/mm² (Mittelwerte aus fünf Messungen) mit den ohne diese Maßregel erhaltenen Werten (Tabelle 6) übereinstimmten. Ein Einfluß einer eventuellen Oberflächenveränderung durch Anschmelzen besteht also nicht.

Wird ein über 600° C getemperter Kristall nochmals bei einer tieferen Temperatur, z. B. 600° C, getempert, so ist dies offenbar gleichbedeutend mit einer erheblichen Verlangsamung seines Abkühlungsvorganges. Das Bestehen des thermischen Verunreinigungseffektes kann demnach nur mit einem teilweisen „Einfrieren" thermischer Spannungszustände zusammenhängen. Die schematische Abkühlungskurve der Kristalle im elektrischen Ofen nach dem Ausschalten des Heizstromes zeigt tatsächlich einen desto rascheren Temperaturabfall, je höher die Ausgangstemperatur (Fig. 13),

Fig. 13. Schematischer Temperaturverlauf im elektrischen Ofen.

so daß das Temperaturgebiet merklicher Gegenwirkung (500 bis 700° C) bei der Abkühlung der Kristalle rasch durchschritten wird.

Das „Einfrieren" thermischer Spannungszustände ist wegen der regulären Kristallsymmetrie des Steinsalzes nicht nur im Idealkristall, sondern praktisch auch im chemisch reinen Fehlkristall auszuschließen*. Auch von dieser Seite her kann also nur eine Verunreinigungswirkung in Betracht kommen.

Auf die Bedeutung der Differenz zwischen Zerreißfestigkeit Z und Streckgrenze S für die Frage der Reißverfestigung durch die vorangegangene plastische Verformung ist bereits anläßlich der Ergebnisse an den ungetemperten Kristallen hingewiesen worden. In Fig. 14 sind die Differenzen $Z—S$ für verschiedene Kristallarten nunmehr in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur aufgetragen. Wie schon weiter oben mehrfach im einzelnen belegt, bemerken wir bei allen Kristallen ein Anwachsen der Differenz $Z—S$ bei Temperaturen um 600° C, also beim Minimum

* Vgl. A. Smekal, ZS. f. Phys. **31**, 232, 1930, Fußnote 1.

der Kohäsionsgrenzen. Das spricht wohl deutlich für das Bestehen einer Reißverfestigung beim Zugversuch. Es sei auch noch erwähnt, daß gerade diese äußerst plastischen Kristalle (große Z—S-Werte) nach dem Zerreißen die Spuren der Gleitebenen auf den Reißflächen sehr deutlich zeigen, während „spröde" Kristalle (kleine Z—S-Werte) vollkommen glatte Reißflächen besitzen.

§ 9. Die Kohäsionsgrenzen der Schmelzflußkristalle. Zur Ermittlung der Kohäsionsgrenzen der Schmelzflußkristalle waren schon mit einer anderen, unvollkommeneren Zerreißvorrichtung Bestimmungen ausgeführt worden, die als Mittelwert aus 23 Versuchen für die Reißfestigkeit den Wert $Z = 312$ g/mm² ergeben hatten. Doch zeigten die Einzelwerte eine erhebliche Streuung (zwischen 357 und 251 g/mm²), so daß eine Neubestimmung notwendig war. Diese lieferte, mit dem oben (§ 4) beschriebenen Apparat ausgeführt, die in Tabelle 7 enthaltenen Werte. Demnach scheinen auch die Kohäsionsgrenzen der Schmelzflußkristalle sich mit gleicher Genauigkeit bestimmen zu lassen wie jene der natürlichen Kristalle. Spätere Versuche jedoch haben gezeigt, daß an manchen Kristallen, scheinbar ohne ersichtliche Ursache, wesentlich tiefere Werte (bis $Z = 224$ g/mm²) auftreten. Die Versuche sollten ein Urteil darüber ermöglichen, ob die schon oben (§ 3) erwähnte Abhängigkeit der Güte der

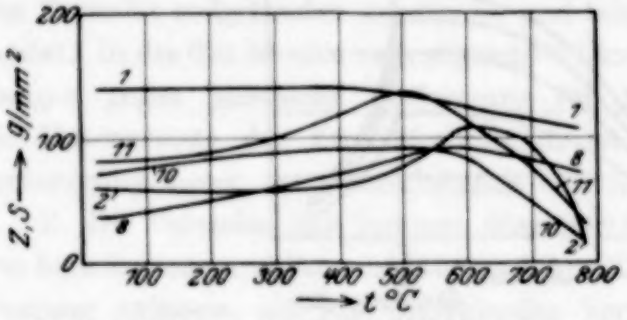


Fig. 14. Differenz von Zerreißfestigkeit und Streckgrenze natürlicher Steinsalzkristalle in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur.

Tabelle 7. Kohäsionsgrenzen aus dem Schmelzfluß hergestellter Steinsalzkristalle. Z, $S \parallel (100)$ in g/mm².

	Einzelwerte										Mittelwert	Mittl. Fehler in %
Z g/mm²	333	350	321	339	347	329	375	320	361	352	343	4,8
S g/mm²	300	250	260	250	270	300	270	250	290	280	270	5

Spaltbarkeit von der Orientierung der Wachstumsrichtung der Schmelzflußkristalle in einer analogen Richtungsabhängigkeit der Kohäsionsgrenzen zum Ausdruck gelangt. Spaltstäbchen, die parallel und senkrecht zur Wachstumsrichtung entnommen waren, ergaben als Mittelwerte der

Zerreißfestigkeit von je zehn Bestimmungen 269 bzw. 285 g/mm², also keinen sicheren Unterschied.

Da die Abkühlung der Schmelzflußkristalle zunächst in derselben Weise erfolgte wie jene der getemperten Kristalle (§ 8, Fig. 13), war auch hier das Bestehen von Tempereffekten möglich. Wie bei den natürlichen Kristallen ließ sich zunächst ein, wenn auch nur schwacher, Abfall der Kohäsionsgrenzen feststellen, der bei 600° C sein Minimum besitzt (Fig. 15); doch bleibt dieses mit $Z = 245$, $S = 150$ g/mm² hoch über dem der natürlichen Kristalle (mit Ausnahme von Kristall Nr. 12).

Nachdem die Schmelzflußkristalle keine plastische Verformung erlitten hatten, müssen die erhaltenen Tempereffekte ausschließlich auf thermische Verunreinigungswirkungen zurückgeführt werden. Angesichts der hervorgehobenen Reinheit der Schmelzflußkristalle (§ 3) ist es dann allerdings überraschend, daß die nach Tempern bei 600° C erhaltenen Kohäsionswerte größer sind als jene der sicherlich viel unreineren natürlichen Kristalle. Auch eine Ausdehnung der Temperdauer auf 3 Tage vermochte diesen Gegensatz nicht zu verringern; die Schmelzflußkristalle dieser Versuchsreihe ergaben mit beträchtlicher Streuung den Mittelwert $Z = 266$ g/mm².

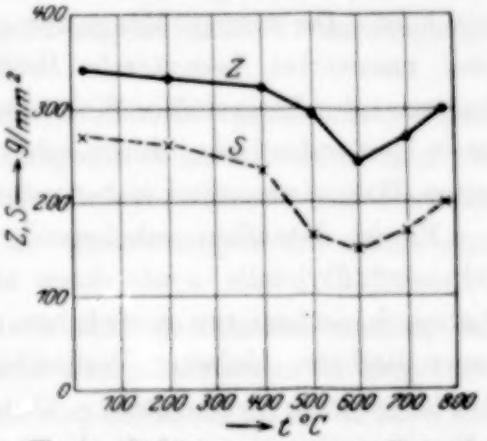


Fig. 15. Kohäsionsgrenzen von Steinsalzschmelzflußkristallen in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur.

Um im natürlichen und im Schmelzflußkristall möglichst vergleichbare Verunreinigungsmengen zu haben, wurde aus natürlichem Material (Kristall Nr. 11) ein Schmelzflußkristall hergestellt; er lieferte nahezu dieselben Kohäsionswerte ($Z = 334$, $S = 280$ g/mm², Mittelwerte aus fünf Messungen) wie die aus „Kahlbaum"-Präparaten hergestellten Schmelzflußkristalle der Tabelle 7. Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß die thermische Verunreinigungswirkung nur auf einen geringen, etwa besonders „aktiven" Bruchteil der Verunreinigungen der natürlichen Kristalle zurückgeführt werden kann. Offenbar sind derart „aktiv" wirkende Atome auch in den reinsten unserer Schmelzflußkristalle vorhanden oder werden bei ihrer Herstellung unbeabsichtigt in sie eingeschleppt*.

* Da der kupferne Kühlrohransatz der bisherigen Kristallzüchtungsapparatur durch die Salzdämpfe stark korrodiert wurde, kann auf diesem Wege eine unbeabsichtigte Verunreinigung des Schmelzgutes vermutet werden.

Die schon in § 3 bemerkte Tatsache, daß die Schmelzflußkristalle in der Regel einen geringen Gehalt an Schwermetallatomen als Verunreinigung besitzen, hat die Veranlassung dazu gegeben, den Einfluß sehr geringer, der Schmelze absichtlich zugesetzter Schwermetallmengen auf die Kohäsionsgrenzen des Steinsalzkristalls zu untersuchen. Ein Kristall, der aus einer Schmelze mit 0,025 Mol-% $PbCl_2$-Zusatz hergestellt wurde und schätzungsweise etwa 10^{-5} Mol $PbCl_2$ enthielt, ergab in der Tat eine außerordentlich hohe Reißfestigkeit, $Z = 890$ g/mm² ($\pm$ 10%)*. Die Streckgrenze schien knapp unterhalb der Reißfestigkeit zu liegen und entzog sich der äußerst geringen Abgleitung wegen einer exakten Bestimmung. Mit diesem Ergebnis als Stichprobe ist jedenfalls festgestellt, daß $PbCl_2$ in Steinsalz schon in geringster Menge als äußerst „aktive" Verunreinigung wirksam sein kann. Die winzige Menge von größenordnungsmäßig 10^{-5} Mol bewirkt eine unerwartet bedeutende Reiß- und Schubverfestigung gegenüber den zusatzfrei hergestellten Kristallen. Das schon oben vermutete Bestehen einer Reißverfestigung durch sehr geringe Zusatzmengen ist damit zum ersten Male einwandfrei sichergestellt**.

Es ist daraufhin naheliegend, die wechselnden Kohäsionswerte der Schmelzflußkristalle sowie deren abweichendes Verhalten von jenen der thermisch entfestigten natürlichen Kristalle auf den Einfluß bisher unkontrollierbarer kleinster Verunreinigungsmengen zurückzuführen. Erst die fortgesetzte systematische Untersuchung des Einflusses bestimmter Schwermetallzusätze auf die Kohäsionsgrenzen, sowie der Versuch, noch reinere Schmelzflußkristalle herzustellen als bisher, werden hierüber entgültigen Aufschluß bringen.

§ 10. Zusammenfassung. 1. Die Streckgrenze und damit auch die Elastizitätsgrenze des Steinsalzes für Zugbeanspruchung senkrecht zur Würfelebene liegt bei Zimmertemperatur tiefer als die Zerreißgrenze. Als Streckgrenze wird hierbei die Zugspannung bezeichnet, bei welcher der Beginn visuell beobachtbarer Abgleitung nach Rhombendodekaederebenen eintritt.

2. Für Streckgrenze und Zerreißfestigkeit von zwölf verschiedenen Steinsalzarten verschiedener Herkunft werden in jedem Falle individuelle Werte gefunden; die Unterschiede liegen weit außerhalb der Fehlergrenzen.

---

* Vgl. F. Blank und A. Smekal, Die Naturwissensch. **18**, 306, 1930.

** Anzeichen für eine derartige Reißverfestigung haben bereits E. Schmid und P. Rosbaud, ZS. f. Metallkde. **19**, 155, 1927, an Zinkkristallen mit Cadmiumzusatz gefunden, allerdings bei Zusatzmengen, die um ein bis zwei Zehnerpotenzen größer waren als der obige Bleichloridzusatz.

3. Nach vorangegangener Temperung nehmen die individuellen Kohäsionsgrenzen der Kristalle mit steigender Erhitzungstemperatur ab, um nach Erhitzung auf etwa 600° C schließlich gemeinsame Tiefstwerte anzunehmen. Darüber hinaus zeigen sich bei höheren Erhitzungstemperaturen individuelle Wiederanstiege der Kohäsionsgrenzen. Der Abfall der Kohäsionsgrenzen beruht auf thermischer Entfestigung der durch plastische Verformung (Gebirgsdruck) verfestigten Kristalle; der Wiederanstieg wird durch „eingefrorene" Wärmespannungen bedingt, die mit geringen Mengen besonders „aktiver" Fremdatome der vorhandenen Verunreinigungen zusammenhängen.

4. Es werden die Kohäsionsgrenzen von Steinsalzschmelzflußkristallen untersucht und zum Teil stark schwankend gefunden. Dies wird auf die verfestigende Wirkung bisher unkontrollierbarer Verunreinigungsspuren zurückgeführt.

5. Die Kohäsionsgrenzen von Schmelzflußkristallen mit einem Gehalt von größenordnungsmäßig 10^{-5} Mol $PbCl_2$ sind etwa dreimal so groß wie jene der ohne Zusatz hergestellten Schmelzflußkristalle. Das Bestehen von Reißverfestigung infolge geringster Zusatzmengen ist damit zum ersten Male sichergestellt.

6. Aus den Ergebnissen der Arbeit kann geschlossen werden, daß reinste, mechanisch ungestörte natürliche Steinsalzkristalle für Zug senkrecht zur Würfelebene eine Streckgrenze von höchstens 70 g/mm² und eine Zerreißfestigkeit besitzen, die jedenfalls kleiner als 217 g/mm², wahrscheinlich sogar kleiner als 150 g/mm² ist.

7. Die unter 4. und 5. genannten Ergebnisse weisen auf die Möglichkeit hin, daß die zwischen natürlichen und Schmelzflußkristallen bisher gefundenen Verschiedenheiten im wesentlichen auf Unterschiede in dem geringen Gehalt an „aktiven" Fremdatomen sowie auf die andersartige Wärmevergangenheit zurückzuführen sein könnten.

Herrn Prof. Smekal möchte ich für vielfache Anregung und dauernde Unterstützung mit Rat und Tat bestens danken.

Die Ausführung der vorliegenden Arbeit wurde dem Verfasser durch ein Forschungsstipendium der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht und durch Mittel und Leihgabe von Apparaten unterstützt, wofür hier der herzlichste Dank ausgesprochen sei.

Halle a. d. S., Institut für theoretische Physik, den 14. März 1930.

Das Funkenpotential reiner Gase bei kleinen Drucken*.

Von **K. Zuber** in Zürich.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. März 1930.)

1. Das Funkenpotential eines reinen Gases läßt sich in der Umgebung seines Minimumwertes exakt durch eine zweikonstantige Gleichung darstellen. 2. Für die mittlere Verzögerungszeit der Funkenentladung werden Formeln angegeben. 3. Die Abhängigkeit von V_{min} und $(p \cdot L)_{min}$ von der Natur des Gases wird diskutiert. 4. Die positiven Ionen ionisieren bei der Funkenentladung in einem bestimmten $(p \cdot L)$-Bereich wahrscheinlich nur an der Kathode.

§ 1. Das Funkenpotential sei nach Townsend als dasjenige Potential definiert, bei dem die unselbständige Townsendentladung in eine selbständige übergeht. Bis zu dieser Phase der Funkenbildung sollen also Raumladungserscheinungen noch keine Rolle spielen; dieselben werden sich erst später ausbilden. Die Erfahrung scheint diese Definition zu bestätigen, d. h. der aus dem Verlaufe der Townsendstromkurve extrapolierte Funkenpotentialwert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem direkt gemessenen überein.

Bedeuten für das betreffende Gas α bzw. β die Ionisierungszahlen der negativen bzw. positiven Elektrizitätsträger, so ist nach Townsend** die Bedingung für die Funkenbildung im homogenen Feld

$$(\alpha - \beta)\, L = \ln \alpha/\beta, \tag{1}$$

wobei L der Elektrodenabstand. Im allgemeinen ist $\alpha \gg \beta$, so daß, wenn man noch für $\alpha/\beta = n$ setzt, aus (1) wird

$$\alpha L = \ln n. \tag{1a}$$

Ganz die gleiche Formel wie (1a) erhält man unter der Annahme, daß die positiven Ionen nur an der Kathode, nicht aber im Gas ionisieren. Es bedeutet dann n die um 1 vermehrte Zahl der positiven Ionen, welche im Mittel nötig sind, um aus der Kathode ein Elektron auszulösen***.

In der vorliegenden Arbeit werden stets die Größen α und n benutzt. Ein Grund für diese Wahl ergibt sich aus einem Resultat dieser Untersuchung. Man findet nämlich, daß β streng proportional α sein müßte. Dies ist, worauf in § 7 noch zurückgekommen wird, schwer verständlich.

---

* Eine kurze Mitteilung über dasselbe Thema findet sich bei K. Zuber, Die Naturwissensch. **16**, 615, 1928.

** J. S. Townsend, Handb. d. Radioaktivität **1**. Leipzig 1920.

*** Derselbe, l. c., S. 291.

Ferner spricht die Verwandtschaft zwischen dem normalen Kathodenfall und dem Minimumpotential für eine weitgehende Ähnlichkeit der Ionisierungsvorgänge beider Erscheinungen. Beim Kathodenfall muß man aber eine Ionisierung an der Kathode annehmen. Daher sei dies auch für das Funkenpotential getan.

§ 2. Es sollen im folgenden nur die Verhältnisse für reine Gase untersucht werden. Was unter einem reinen Gas verstanden werden soll, wird in § 9 noch erklärt. Ferner beschränken wir uns auf $p \,.\, L$-Werte (p ist der Druck des Gases), die nicht allzuweit von dem Wert entfernt liegen, bei dem das minimale Funkenpotential vorhanden ist. Dies geschieht darum, weil die Arbeit von B. Frey*, welche die experimentellen Unterlagen für unsere Überlegungen liefert, sich auf dieses Druckgebiet beschränkt. B. Frey arbeitete mit gut gereinigtem Stickstoff, seine Methode war die bewährte von E. Meyer**.

Unsere Überlegungen schließen sich eng an die von W. O. Schumann*** an, sie sollen dessen Arbeiten nach dem Gebiete der tieferen Drucke ergänzen.

§ 3. Das Vorgehen ist das folgende: Wir benutzten die empirisch gefundene Form der Ionisierungsfunktion α, welche sich für reine Gase (Helium und Neon allerdings scheinbar ausgenommen****) schreiben läßt:

$$\alpha = p \cdot c_1 \cdot e^{-c_2 \cdot \frac{p \cdot L}{V}}, \tag{2}$$

wo p der Gasdruck in Millimeter Hg bei Zimmertemperatur, L der Abstand der Plattenelektroden in Millimetern und V die angelegte Spannung in Volt ist; c_1 und c_2 sind Konstanten, die vom Gase abhängen. Im folgenden soll stets für das Produkt $p \,.\, L$ der Buchstabe π stehen. Setzt man (2) in Formel (1a) ein, so erhält man

$$c_1 \cdot \pi \cdot e^{-c_2 \cdot \frac{\pi}{V}} = \ln n \tag{3}$$

und es folgt für V

$$V = \pi \cdot \frac{c_2}{\ln \pi + \ln\left(\frac{c_1}{\ln n}\right)}. \tag{4}$$

---

* B. Frey, Ann. d. Phys. **85**, 381, 1928.

** E. Meyer, ebenda **56**, 297, 1919.

*** W. O. Schumann, Elektrische Durchbruchfeldstärke in Gasen. Berlin, Julius Springer, 1923. Eine gute Übersicht über die Schumannschen Arbeiten wie auch über die Theorie von Townsend findet sich bei R. Seeliger, Einführung in die Physik der Gasentladungen. Leipzig, Barth, 1927.

**** Für Neon vgl. Townsend und MacCallum, Phil. Mag. **7**, 872, 1928. Bei den Edelgasen kann sich sehr leicht der von Penning gefundene Effekt störend bemerkbar machen. Vgl. darüber § 9.

In dieser Formel treten als Unbekannte die beiden Konstanten c_1 und c_2 und die Größe n auf. Von n wissen wir noch nicht, ob es konstant oder eine funktionell abhängige Größe ist. Um zwischen diesen Möglichkeiten für n zu entscheiden, gehen wir folgendermaßen vor.

Wir verwenden die Gleichung (3) in der Form

$$\ln \pi - c_2 \frac{\pi}{V} = \ln \left(\frac{\ln n}{c_1} \right).$$

Aus den Werten von B. Frey* rechnen wir zu jedem π das zugehörige π/V aus, tragen als Abszisse π auf logarithmischer Skale, als Ordinate π/V auf gewöhnlicher Skale auf und können sofort entscheiden, falls sich bei dieser Darstellung eine Gerade ergibt oder nicht, ob n konstant ist oder veränderlich. Aus später leicht ersichtlichem Grunde sind in Fig. 1 als Einheiten der beiden Skalen die für das Minimum geltenden Werte $\pi_{\min}$ und $(\pi/V)_{\min}$ gewählt worden, was einfach einer linearen Koordinatentransformation entspricht. Wie aus der Figur zu ersehen ist, ergeben die Messungen von B. Frey im Bereiche von etwa $0{,}8\,\pi_{\min}$ bis zu dem von ihm maximal gemessenen Wert $\pi = 7\,\pi_{\min}$

$$n = \text{const} = n_0. \tag{5}$$

Berücksichtigt man dieses Resultat $n = \text{const} = n_0$, so läßt sich leicht zeigen, daß V [Gleichung (4)] ein Minimum hat. Vermittelst der Minimumbedingung erhält man für die Konstanten:

$$c_1 = \frac{e \cdot \ln n_0}{\pi_{\min}}, \tag{6}$$

$$c_2 = (V/\pi)_{\min}. \tag{6a}$$

Diese Werte in Gleichung (4) eingesetzt ergibt:

$$V = \pi \cdot \frac{(V/\pi)_{\min}}{\ln (\pi/\pi_{\min}) + 1} \tag{7}$$

oder in anderer Form

$$\frac{\pi/V}{(\pi/V)_{\min}} = \ln (\pi/\pi_{\min}) + 1. \tag{7a}$$

Diese einfachen Formeln gelten für Stickstoff im Bereiche

$$0{,}8\,\pi_{\min} < \pi < 7\,\pi_{\min}.$$

Als einzige Konstanten treten Minimumpotential und zugehöriger π-Wert auf. Da Formel (2) auch für andere reine Gase gilt, so ist es wahrscheinlich,

* B. Frey, l. c.

daß die Schlußformel (7) auch für diese Gase erfüllt sein wird. Es ist nicht anzunehmen, daß die positiven Ionen anderer Gase eine wesentlich andere Rolle spielen als die positiven Stickstoffionen. Es würde somit für alle reinen Gase eine allgemeine Funkenpotentialkurve existieren, nämlich

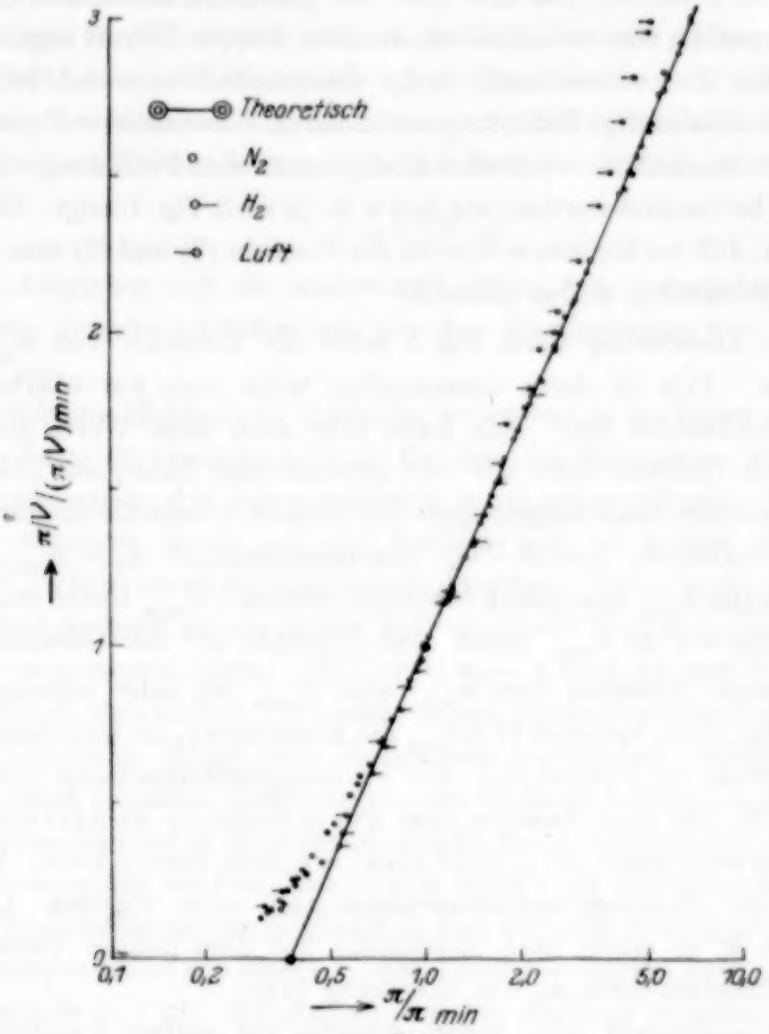


Fig. 1.

Formel (7). In unserer Darstellung ist das eine Gerade, die, wie dies z. B. (7a) zeigt, durch die Punkte mit den Koordinaten $(1/e, 0)$ und $(1, 1)$ geht. Diese beiden Punkte sind in Fig. 1 durch doppelte Ringe gekennzeichnet.

Zur weiteren Prüfung sind in Fig. 1 noch einige Werte für H_2 und Luft* eingetragen. Die Werte für H_2 liegen sehr genau auf der theoretischen

* Die H_2-Werte finden sich bei B. Frey, l. c. Gemessen wurden sie von E. Meyer, von welchem auch die Luftwerte stammen, Ann. d. Phys. **58**, 297, 1919. Wir haben uns auf Resultate der Meyerschen Schule beschränkt, weil sie die genauesten Funkenpotentialmessungen lieferte.

Geraden. Bemerkenswert ist namentlich, daß dies noch für kleinere π/π_{min}-Werte gilt als für N_2. Leider ist für H_2 das Gebiet nach den höheren π-Werten noch nicht vorhanden*. Für Luft stimmt aber die Kurve gar nicht mehr. Darauf wird in § 9 zurückgekommen werden.

Es ist zu erwarten, daß alle Gase bei genügend kleinem π eine Abweichung gegen die Gerade aufweisen werden. Unsere Formel sagt, daß für $\pi = \pi_{min}/e$ das $V = \infty$ sein muß, in der Gasstrecke könnte sich bei diesem π-Wert keine selbständige Entladung ausbilden im Sinne unserer Formel (1a). Es sind aber unterhalb dieses Wertes häufig regelrechte Entladungen, wie bei größerem π, beobachtet worden, wie dies z. B. ja auch Fig. 1 zeigt. Daher ist anzunehmen, daß bei kleinen π-Werten die Formeln (2) und (5) zum mindesten nicht gleichzeitig gelten können.

§ 4. Die Darstellung nach Fig. 1 setzt die Kenntnis von π_{min} und V_{min} voraus. Dies ist dann unangenehm, wenn man nur oberhalb des Minimums beobachtet hat. Man kann aber auch diese Werte graphisch ermitteln: Als Ordinate wird π/V auf gewöhnlicher Skale, als Abszisse π auf logarithmischer Skale aufgetragen. Die Gerade, welche die eingetragenen Punkte approximiert, besitzt den Abszissenabschnitt $\pi_0 = \pi_{min}/e$. Auf diese Weise kann π_{min} sehr genau bestimmt werden. V_{min} findet man dann am besten aus der zu π_{min} gehörenden Ordinate auf der Geraden.

Die genaue Kenntnis von π_{min} und V_{min} ist sehr wichtig. Wie Gleichung (6a) zeigt, bedeutet $(V/\pi)_{min}$ die Konstante c_2 im Exponenten der Ionisierungsfunktion [Formel (2)]. Die Funkenpotentialmessung gibt somit gleichzeitig für ein und dasselbe Gas die α-Werte in relativem Maß, und zwar dies sehr genau, da c_2 recht exakt ermittelt werden kann. Kombiniert man die Funkenpotentialmessungen mit einer einzigen Absolutmessung von α, so erhält man gleichzeitig mit dem ganzen Verlauf der Ionisierungsfunktion auch n_0 aus Gleichung (1a).

Es wird interessant sein, unsere Ansätze auf weitere Probleme, wie Verzögerungszeit, inhomogenes Feld, transversales Magnetfeld usw. anzuwenden. Leider sind diese Gebiete hauptsächlich mit Luft als Versuchsgas experimentell behandelt worden, so daß eine exakte Kontrolle nicht möglich ist, da für Luft unsere Ansätze nicht so genau gelten. Es soll in dieser Arbeit daher nur noch die Verzögerungszeit behandelt werden.

§ 5. Bekanntlich schlägt der Funken nach Anlegen einer hinreichenden Spannung nicht sofort über, sondern es verfließt eine gewisse Zeit, die sogenannte Verzögerungszeit der Funkenentladung, bis der Durchbruch

* Versuche sind im hiesigen Institut im Gange.

stattfindet. Dabei läßt sich auf Grund einer einzigen gemessenen Verzögerungszeit nichts weiteres aussagen, da sie eine Zufallsgröße* ist. Erst das Mittel aus einer großen Anzahl von Verzögerungszeiten, die mittlere Verzögerungszeit $(\bar{t})$, befolgt Gesetzmäßigkeiten, deren rechnerische Ermittlung hier versucht werde.

Bedeute N die mittlere sekundliche Zahl der von außen (z. B. durch Photoeffekt an der Kathode) erzeugten Primärelektronen, welche für die Einleitung des Funkens in Frage kommen, q die Wahrscheinlichkeit dafür, daß aus einem Primärelektron sich der Funke ausbildet, so wird**

$$\bar{t} = 1/(N \cdot q).$$

Im folgenden soll die analytische Form von q hergeleitet werden. Zu diesem Zwecke schließen wir uns den Überlegungen von W. Braunbek*** an.

Verläßt ein Elektron die Kathode, so erzeugt es im Mittel $\bar{\nu} = e^{\alpha L} - 1$ positive Ionen im Gasraum ($e^{\alpha L}$ ist die Zahl der Elektronen, welche an der Anode ankommen, das Anfangselektron somit mitgerechnet). Stoßen diese Anzahl positiver Ionen auf die Kathode auf, so werden sie im Mittel $\bar{m} = \bar{\nu}/\bar{r}$ Elektronen an der Kathode frei machen. Dabei bedeutet $\bar{r}$ die Zahl der im Durchschnitt für ein an der Kathode durch Stoß ausgelöstes Elektron benötigten positiven Ionen. Es ist $\bar{r} = n_0 - 1$ (vgl. § 1 und 3). Es sei in Analogie mit Braunbek**** unter einem Elementarprozeß der Funkenbildung diejenige Folge von Ereignissen verstanden, welche mit dem Starten eines primären Elektrons von der Kathode beginnt, und endigt mit dem Freimachen der $\bar{m}$ Elektronen, welche durch die positiven Ionen an der Kathode ausgelöst werden. Braunbek fordert als hinreichende Bedingung für die Funkenbildung die Möglichkeit, daß sich eine beliebig große Zahl von Elementarprozessen aus einem Primärelektron ausbilden kann. Dies ist der Fall, wenn $\bar{m} = 1$ ist. Braunbek erreicht dadurch in seiner Theorie den scharf definierten Wert des Funkenpotentials, auch wenn man die Schwankungen in r und ν berücksichtigt†. Er berechnet dann q, indem er diese Größe derjenigen Wahrscheinlichkeit gleichsetzt, daß ein Primärelektron beliebig viele Elementarprozesse auslöst.

---

* K. Zuber, Ann. d. Phys. **76**, 231, 1925.
** M. v. Laue, ebenda **76**, 261, 1925.
*** W. Braunbek, ZS. f. Phys. **39**, 6, 1926.
**** Braunbek rechnet immer mit α und β.
† Würde es nur darauf ankommen, daß für einen einzigen Elementarprozeß $m = 1$ ist, so könnte Funkenbildung schon weit unterhalb des Funkenpotentials eintreten.

Die Bedingung $\overline{m} = 1$ bedeutet, daß ein im wesentlichen konstanter Strom beliebig lange Zeit in der Gasstrecke fließen kann. Die übliche Vorstellung nimmt dagegen beim Funkenpotential eine lawinenartige Ionenvermehrung an, welche ein starkes Anwachsen des Stromes nach sich zieht. Es wäre möglich, daß die Braunbeksche Bedingung eine notwendige, aber nicht hinreichende für die Funkenbildung ist. Denn sie liefert zwar eine Wahrscheinlichkeit q für das Einsetzen des Funkens, die, wie es sein muß, unterhalb des Funkenpotentials Null wird, aber sonst nicht zu stimmen brauchte. Jede Funktion $q' = q \cdot f(\pi, V, \Delta V)$ nämlich, die man erhält, indem man das von Braunbek berechnete q mit einer beliebigen, aber stets positiven, von Null verschiedenen Funktion $f(\pi, V, \Delta V)$ multipliziert, liefert die gleiche Funkenbedingung wie q selbst. Trotz dieser Einwände werden wir seine Theorie als Ausgangspunkt für das Weitere benutzen.

Nach Braunbek wird

$$q = (\overline{m})_{V'} - 1,$$

wo $\overline{m}$ für die angelegte Spannung V' zu berechnen ist. Bedeutet V das Funkenpotential, $\Delta V = V' - V$ die Überspannung, so berechnet man am besten $(\overline{m})_{V'}$ durch Entwicklung von m an der Stelle V:

$$(\overline{m})_{V'} = (\overline{m})_V + \left(\frac{\partial \overline{m}}{\partial V}\right)_V \cdot \Delta V.$$

Unter Berücksichtigung von $(\overline{m})_V = 1$ und $n_0 = \text{const}$ erhält man

$$q = \left(\frac{\partial \overline{m}}{\partial V}\right)_V \cdot \Delta V = \frac{n_0}{n_0 - 1} \cdot L \cdot \left(\frac{\partial \alpha}{\partial V}\right)_V \cdot \Delta V.$$

Unter Benutzung von (2), (6), (6a) folgt

$$\frac{1}{\bar{t}} = N \cdot \frac{n_0}{n_0 - 1} \cdot \frac{\pi}{\pi_{\min}} \cdot e \cdot \ln n_0 \cdot e^{-\left(\frac{V}{\pi}\right)_{\min} \cdot \frac{\pi}{V}} \cdot \left(\frac{V}{\pi}\right)_{\min} \cdot \frac{\pi}{V^2} \cdot \Delta V. \qquad (8)$$

Dieser Ausdruck läßt sich noch bedeutend vereinfachen. Mit Formel (7a) erhält man

$$\frac{1}{\bar{t}} = N \cdot \frac{n_0}{n_0 - 1} \cdot \ln n_0 \cdot \left(\frac{V}{\pi}\right)_{\min} \cdot \frac{\pi}{V^2} \cdot \Delta V \qquad (8a)$$

oder

$$\frac{1}{\bar{t}} = \text{const} \cdot N \cdot \frac{\pi}{V^2} \cdot \Delta V.$$

Die mittlere Verzögerungszeit soll somit umgekehrt proportional der Primärionisation, π/V^2 und ΔV sein.

Formeln für die Verzögerungszeit wurden gleichzeitig und unabhängig voneinander schon von Braunbek† und mir selber†† veröffentlicht. Während Braunbek nur die umgekehrte Proportionalität von $\bar{t}$ mit $N \cdot \Delta V$ angibt, die Abhängigkeit von π aber nicht explizit darstellt, gibt meine Formel, welche allerdings auf Grund einer vereinfachten Theorie abgeleitet wurde, den richtigen funktionellen Zusammenhang zwischen $\bar{t}$ und N, ΔV und π, wenigstens für kleine ΔV.

Inwieweit nun die Gleichung für die mittlere Verzögerungszeit [Gleichung (8a)], die hier auf exakterem Wege hergeleitet wurde, mit der Erfahrung übereinstimmt, soll im folgenden untersucht werden.

§ 6. Genaue Messungen der mittleren Verzögerungszeit sind nur für Luft in einem Bereich von $4\pi_{\min} < \pi < 8\pi_{\min}$ ausgeführt worden††. Wie Fig. 1 aber zeigt, stimmt für Luft Formel (7a) in diesem Gebiete bereits nicht mehr mit dem Experiment überein. Es ist daher zuerst zu überlegen, ob diese Abweichungen des Verhaltens des Funkenpotentials in Luft gegenüber unserer Theorie eine wesentliche Änderung der Formeln für die mittlere Verzögerungszeit (8) bedingen werden.

Betrachtet man ein nicht zu großes π-Intervall, so lassen sich die $(\pi, \pi/V)$-Punkte in unserer üblichen Darstellung stets durch eine Gerade approximieren. Das bedeutet, daß in erster Näherung die Ionisierungsfunktion α die exponentielle Form der Formel (2) besitzt und n als konstant angesehen werden darf. Doch wird die Konstante c_2 im Exponenten von α je nach der Lage des Intervalles anders zu wählen sein. Sie ist dann nicht mehr $c_2 = (V/\pi)_{\min}$, sondern an Stelle der wirklich gemessenen Minimumwerte treten scheinbare, für das betreffende Intervall errechnete Größen $\pi^*_{\min}$ und $V^*_{\min}$ auf. Zur Ermittlung von $\pi^*_{\min}$ und $V^*_{\min}$ geht man gleich vor wie in § 4, indem man die Meßpunkte durch eine Gerade appoximiert, aus dem Abszissenabschnitt $\pi^*_{\min}$ berechnet und nachher $(V/\pi)^*_{\min} = 1/c_2^*$ als Ordinate zu $\pi^*_{\min}$ aufsucht. So findet man für Luft im Intervall $26 < \pi < 50$ $\pi^*_{\min} = 12{,}2$, $V^*_{\min} = 380$ und $c_2^* = 31$. Wird dieser Wert von $c_2^* = (V/\pi)^*_{\min} = 31$ in die Gleichung (8) für $1/\bar{t}$ eingesetzt, so ist sie auch gültig für Luft in dem neuen π-Bereich.

Die experimentelle Prüfung der Formel für $\bar{t}$ hat nun ergeben:

a) Abhängigkeit von N: Innerhalb der Meßgenauigkeit ist die in der Formel geforderte Abhängigkeit von N, d. h. von der Anzahl der primär ausgelösten Elektronen nachgewiesen worden†††.

† W. Braunbek, ZS. f. Phys. **39**, 6, 1926.
†† K. Zuber, Ann. d. Phys. **81**, 205, 1926.
††† K. Zuber, Ann. d. Phys. **81**, 216, 1926.

b) Abhängigkeit von π: Experimentell wurde folgende Formel im Intervall $26 < \pi < 50$ für kleine ΔV gut erfüllt gefunden*):

$$\frac{1}{t} = Q \cdot a \cdot \pi \cdot e^{-27 \cdot \frac{\pi}{V}} \cdot \frac{\pi}{V^2} \cdot \Delta V.$$

Dabei bedeutet Q den Querschnitt des für die Funkenbildung in Betracht kommenden Gebietes in Quadratmillimetern, a eine Konstante mit dem Werte $a = 6{,}78 \cdot 10^{-1}$.

Durch Vergleich mit (8) zeigt sich, wenn $N \sim Q$ gesetzt wird, völlige Übereinstimmung für kleine ΔV zwischen Theorie und Experiment. Auch die Abweichung der Konstanten im Exponenten gegen den oben angegebenen Wert, 27 gegenüber 31, ist, wenn man die Schwierigkeiten einer genauen Verzögerungszeitmessung berücksichtigt, nicht als bedenklich anzusehen.

Es ist noch darauf aufmerksam zu machen, daß unsere Formel für den Fall abgeleitet wurde, daß die Primärelektronen an der Kathode gebildet werden. Inwieweit bei Bestrahlung mit γ-Strahlen, wie dies bei den Versuchen geschah, die Volumionisation gegenüber der Oberflächenionisation bei den geringen Drucken und kleinen Elektrodenabständen zu vernachlässigen ist, ist nicht sicher zu sagen. Es mag immerhin interessieren, welcher Wert sich bei Annahme von nur Oberflächenionisation für N berechnen läßt. Man findet für ein Mesothorpräparat von etwa 9,5 mg Ra-Äquivalent, welches sich in einem Abstand von 160 cm von der Funkenstrecke befindet, daß im Mittel ungefähr 1,3 Primärelektronen pro Sekunde und Quadratzentimeter an der Kathode gebildet werden müßten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die rechnerisch geforderte π-Abhängigkeit mit einiger Wahrscheinlichkeit als experimentell bestätigt angenommen werden darf.

c) Abhängigkeit von ΔV: Experimentell wurde gefunden, daß schon von $\Delta V = 6$ Volt ab die Proportionalität zwischen $1/t$ und ΔV nicht mehr gilt**. In dieser Beziehung ist somit keine Übereinstimmung mit der Theorie vorhanden. Vielleicht ist, wie schon in § 5 erwähnt, die von Braunbek aufgestellte Bedingung für die Funkenbildung wohl notwendig, aber nicht hinreichend. Definitives wird man vielleicht erst sagen können, wenn sorgfältige Messungen der Verzögerungszeit für N_2 oder H_2 vorliegen werden.

Formel (8a) ermöglicht auch noch, vorauszusehen, was bei einem Vergleich der mittleren Verzögerungszeiten zweier Gase zu erwarten ist.

---

* K. Zuber, Ann. d. Phys. **81**, 223, 1926.

** K. Zuber, ebenda, Fig. 5.

Wählt man die Versuchsbedingungen derart, daß für beide Gase das Produkt $N \cdot \pi/V^2 \cdot \Delta V$ den gleichen Wert besitzt, dann sollten sich die mittleren Verzögerungszeiten umgekehrt wie $n_0/n_0 - 1 \cdot \ln n_0 \cdot (V/\pi)_{min}$ verhalten. Rechnungen mit Werten von n_0, wie sie in § 8 mitgeteilt werden, würden erwarten lassen, daß die Verzögerungszeiten in H_2 etwa doppelt so groß sind als in N_2, falls für beide Gase der Wert $N \cdot \pi/V^2 \cdot \Delta V$ konstant gehalten würde. Eine experimentelle Prüfung dieser Voraussage wäre besonders einfach.

§ 7. Es ist bis jetzt darauf verzichtet worden, den Konstanten c_1 und c_2 in Formel (2) eine physikalische Bedeutung beizulegen. Dies soll nachgeholt werden, da sich damit weitere interessante Beziehungen ergeben.

Aus Formel (6a) läßt sich ohne weiteres herauslesen, daß beim Minimumpotential die Feldstärke E_{min} gleich dem Produkt aus c_2 mal dem Gasdruck p_{min} ist. Wählt man einfachheitshalber $p_{min} = 1$ mm Hg, so folgt $E_{min} = c_2$. Ferner findet man aus (2), daß beim Minimum $\alpha_{min} = p_{min} \cdot c_1 \cdot e^{-1}$ ist. Somit wird $c_1 = \alpha_{min} \cdot e/p_{min}$. Wählt man wiederum $p_{min} = 1$ mm Hg, so wird $c_1 = \alpha_{min} \cdot e$. Beim Minimumpotential erzeugt somit, falls der Druck 1 mm Hg ist, ein Elektron längs einer Strecke von e mm gerade c_1 Ionenpaare, die Wirkung seiner Nachkommen nicht mitgerechnet. Versteht man unter dem mittleren Ionisierungsaufwand eines Elektrons beim Minimumpotential diejenige Potentialdifferenz ε_{min}, welche ein Elektron im Mittel durchlaufen muß, um eine Ionisation herbeiführen zu können, so folgert man leicht aus den eben angegebenen Bedeutungen für c_1 und c_2, daß

$$\varepsilon_{min} = e \cdot c_2/c_1$$

ist. Es ist schon wiederholt der Ionisierungsaufwand ε für langsame Kathodenstrahlen bestimmt worden*. Dabei wurden die Elektronen stets in einem Raume R_1 beschleunigt, wo praktisch keine Zusammenstöße vorkamen. Sie traten dann in einen feldfreien Stoßraum R_2 über, wo sie ionisieren konnten. Die Zahl z der in R_2 gebildeten Ionenpaare wurde dann in Abhängigkeit von der in R_1 vorhandenen beschleunigenden Spannung V bestimmt. Wie aus Versuchen von Johnson, Lehmann und Osgood** hervorgeht, wird $z = a \cdot (V - b)$, wo a und b Konstanten sind, welche vom Gase abhängen. Daraus folgt für $\varepsilon = V/z = V/a\,(V - b)$. Für große V findet man, daß $\varepsilon_\infty = 1/a =$ konstant ist. Es ist aber nicht erlaubt,

* Die Literaturangaben finden sich bei E. Buchmann, Ann. d. Phys. **87**, 469, 1928.

** J. B. Johnson, Phys. Rev. **10**, 609, 1917; J. F. Leemann und T. H. Osgood, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 609, 1927.

diesen konstanten Endwert ε_∞ unserem ε_{min} gleichzusetzen. Erstens sind beim Minimumpotential die mittleren Voltgeschwindigkeiten der Elektronen von der Größenordnung der Ionisierungsspannung, d. h. vergleichbar mit b, und daher ist $\varepsilon_{min} > \varepsilon_\infty$, und zweitens stoßen die Elektronen in einem Feldraum, im Gegensatz zu den Versuchen mit Kathodenstrahlen. Vergleicht man denn auch die Zahlenwerte von ε_{min} und ε_∞ miteinander, so findet man nur, daß $\varepsilon_{min} > \varepsilon_\infty$ ist. Es ist nämlich für H_2 $\varepsilon_\infty = 37$ Volt, $\varepsilon_{min} = 71$ Volt, für N_2 $\varepsilon_\infty = 45$ Volt, $\varepsilon_{min} = 75$ Volt*.

Weitergehende Aussagen über c_1 und c_2 erhält man erst, wenn man über das Verhalten der Elektronen in einem Gase, welche dauernd durch ein elektrisches Feld beschleunigt werden, bestimmte Annahmen macht, die gestatten, die experimentell gefundene Ionisierungsfunktion α mathematisch aufzubauen. Damit die Rechnung überhaupt möglich wird, muß man sich begnügen, das im Detail komplizierte Verhalten der Elektronen in einem Gase durch ein rohes Bild zu ersetzen.

Wir machen folgende Voraussetzungen über das Verhalten der durch ein elektrisches Feld beschleunigten Elektronen in einem Gase:

a) Die Geschwindigkeit der Elektronen fällt stets in Richtung des elektrischen Feldes.

b) Das Verteilungsgesetz der freien Weglängen λ der Elektronen ist durch

$$W(\lambda)\, d\lambda = \frac{1}{\Lambda}\, e^{-\frac{\lambda}{\Lambda}}\, d\lambda$$

gegeben. Dabei bedeutet $W(\lambda)\, d\lambda$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine freie Weglänge zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegt, Λ ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen, wie sie aus der kinetischen Gastheorie berechnet werden kann.

c) Bei einem Stoß soll das Elektron nicht stets seine ganze Energie verlieren müssen. Es möge vielmehr im Mittel nach jedem Stoß noch eine Voltgeschwindigkeit von X Volt besitzen.

d) Sobald das Elektron eine Voltgeschwindigkeit von mindestens P Volt besitzt, kann es beim Stoß ionisieren, braucht dies aber nicht zu tun.

---

* Die Werte für c_1 und c_2 finden sich bei J. S. Townsend, l. c., S. 259, die Werte für E_∞ bei J. F. Leemann, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 624, 1927. O. Klemperer hat (ZS. f. Phys. **52**, 360, 1928) ε_{min} und ε_∞ als gleich groß angenommen und unter Zuhilfenahme des Minimumpotentials ausgerechnet, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, daß ein positives Ion an der Kathode ein Elektron auslöst. Er erhält dann natürlich nur eine qualitative Übereinstimmung mit dem anderweitig gefundenen Wert.

Der Koeffizient k der Ausbeute der ionisierenden Stöße, d. h. das Verhältnis derjenigen Stöße, die mit Ionisation endigen, zu denjenigen, welche energetisch mit Ionisation endigen könnten, ist im allgemeinen kleiner als 1 anzunehmen.

Es sei λ_P diejenige Wegstrecke, welche ein Elektron mit der Anfangsgeschwindigkeit von X Volt im Felde V/L zurücklegen muß, um eine Endgeschwindigkeit von P Volt zu erlangen. Da nun $\lambda_P \,.\, V/L + X = P$, so ergibt sich $\lambda_P = (P - X) \,.\, L/V$. Die Wahrscheinlichkeit $W_{\lambda_P}^{\infty}$ dafür, daß eine freie Weglänge größer oder gleich λ_P ist, erhält man durch Integration von $W(\lambda)$ zwischen den Grenzen λ_P und ∞. Es wird $W_{\lambda_P}^{\infty} = e^{-\frac{\lambda_P}{\Lambda}}$ $= e^{-\frac{P-X}{\Lambda} \cdot \frac{L}{V}}$. Da auf die Längeneinheit im Mittel $1/\Lambda$ freie Weglängen fallen, so könnten auf diesem Wege energetisch $\frac{1}{\Lambda} e^{-\frac{P-X}{\Lambda} \cdot \frac{L}{V}}$ Ionisationen stattfinden. Die wirkliche Zahl der Ionisationen erhält man durch Multiplikation mit dem Ausbeutefaktor k. Bezeichnet man mit Λ_0 die mittlere freie Weglänge der Elektronen beim Druck von 1 mm Hg und Zimmertemperatur, so findet man für die Ionisierungsfunktion [Gleichung (2) in § 3]:

$$\alpha = k \cdot \frac{p}{\Lambda_0} e^{-\frac{P-X}{\Lambda_0} \cdot \frac{\pi}{V}}.$$

Vergleicht man diese Gleichung mit dem früheren Ausdruck für die Ionisierungsfunktion [Gleichung (2)], so erhält man ohne weiteres $c_1 = k/\Lambda_0$, $c_2 = \frac{P - X}{\Lambda_0}$, oder durch Gleichsetzung mit der Gleichung (6) und (6a):

$$c_1 = \frac{e \cdot \ln n_0}{\pi_{\min}} = \frac{k}{\Lambda_0}, \tag{9}$$

$$c_2 = \left(\frac{V}{\pi}\right)_{\min} = \frac{P - X}{\Lambda_0}. \tag{9a}$$

Aus (9) erhält man die Formel

$$\pi_{\min} = \Lambda_0 \,.\, e/k \,.\, \ln n_0. \tag{10}$$

Dies bedeutet eine Verfeinerung der von Thomson* aufgestellten Beziehung $\pi_{\min} = \text{const}\, \Lambda_0$.

Ein Vergleich der beiden Formeln (9) und (9a) mit dem Experiment ist nicht möglich, da die Werte der Konstanten X und k nicht bekannt sind.

* J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen, Leipzig Teubner, 1906, S. 389.

Umgekehrt kann man aber aus den Formeln diese Größen ausrechnen, falls man noch n_0 kennt. Wie in § 1 erwähnt, ist zahlenmäßig $n_0 = \alpha/\beta$. Dabei sind α und β in dem Bereiche zu nehmen, für den man n_0 als konstant gefunden hat, also in dem Bereich, wo die Funkenpotentialmessungen durch eine Gerade in der Darstellung der Fig. 1 approximiert werden. Dies ist in der folgenden Zusammenstellung von π_{min} und V_{min} mit den Werten von Townsend ausgeführt*. Man kann allerdings einwenden, da hier die von Frey und Meyer gemessenen Werte mit den von Townsend bestimmten α und β kombiniert werden, daß die Townsendschen Werte sich nicht auf so reine Gase beziehen, wie sie bei Frey und Meyer vorlagen. Von α weiß man sicher, daß es stark von der Reinheit des Gases abhängt; ob dieses Verhalten auch für $n_0 = \alpha/\beta$ gilt, ist nicht bekannt. Es dürfen daher die folgenden Ergebnisse nur als eine vorläufige Orientierung über X und k aufgefaßt werden.

Mit den Werten für Stickstoff, nämlich $\pi_{min} = 6{,}37$, $n_0 = 58{,}1$ (für $V/\pi = 40$) und $\Lambda_0 = 2{,}75 \cdot 10^{-1}$ mm** findet sich für dieses Gas $k = 0{,}478$. Nimmt man an, was nicht unbedenklich ist, daß für Wasserstoff und Argon der gleiche k-Wert gilt, so läßt sich umgekehrt aus Λ_0 und n_0 nach Gleichung (10) das π_{min} ausrechnen. In der folgenden Zusammenstellung ist außer dem so berechneten Wert noch der nach der Thomsonschen Beziehung ermittelte Wert (wiederum von Stickstoff ausgehend) und das beobachtete π_{min}, sowie n_0 und Λ_0 angegeben.

Gas:	H_2	A
n_0	34,4 für $V/\pi = 20$	84,9 für $V/\pi = 40$
Λ_0**	$5{,}17 \cdot 10^{-1}$ mm	$3{,}12 \cdot 10^{-1}$ mm
π_{min} nach (10)	10,4	7,89
π_{min} nach Thomson .	11,96	7,23
π_{min} beobachtet . . .	10,4	7,56

Die Zusammenstellung zeigt, daß für Wasserstoff unter Annahme eines k-Wertes, wie er für Stickstoff gilt, eine bessere Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment vorhanden ist, falls man nach Gleichung (10) statt nach der Beziehung von Thomson rechnet. Bei Argon sind die Abweichungen gegenüber dem experimentellen Wert jedenfalls nicht größer als bei Thomson. Dabei darf die Annahme eines gleichen k-Wertes für die verschiedenen Gase nicht als etwas Endgültiges betrachtet

* J. S. Townsend, l. c.

** Nach R. Seeliger, l. c., auf Zimmertemperatur umgerechnet.

werden. Sie ist auch in den Voraussetzungen am Anfang dieses Paragraphen gar nicht enthalten*.

Für X findet man nach Gleichung (9a) aus den Versuchen von Frey (N_2) und Meyer (H_2)

	N_2	H_2	Ar
$(V/\pi)_{min}$	41,8	22,9	30,8
P**	15,9	16,7	15,4
$P - X$	11,5	11,8	9,6
X	4,4	4,9	5,8
$k' = X/P$	0,27	0,29	0,38

In der letzten Kolonne sind auch die Zahlen für Argon*** angegeben. Wie die Zusammenstellung zeigt, ist für die drei angeführten Gase X, d. h. die Voltgeschwindigkeit, welche ein Elektron nach einem Stoße im Mittel noch besitzt, angenähert gleich groß. In der letzten Zeile ist noch $k' = X/P$ angegeben. Auch diese Größe ist für Stickstoff und Wasserstoff nahezu die gleiche.

Es ist jetzt möglich, auf die Frage, ob die positiven Ionen im Gase oder an der Kathode ionisieren, noch etwas näher einzugehen. Wie in § 1 ausgeführt wurde, gilt für beide Fälle formal die gleiche Bedingung für das Funkenpotential, nämlich Gleichung (1a) ($aL = \ln n$). Nur die Bedeutung von n ist in beiden Fällen verschieden. Findet die Ionisation im Gase statt, so bedeutet n das Verhältnis der Ionisierungsfunktionen der negativen und positiven Elektrizitätsträger, $n = \alpha/\beta$. Ionisieren die positiven Ionen nur an der Kathode, so ist n die um 1 vermehrte Zahl der positiven Ionen, welche im Mittel nötig ist, um ein Elektron aus der Kathode frei zu machen, $n = r + 1$. Es ergab sich nach § 3, daß n konstant ist. Daraus folgt, daß, falls die positiven Ionen im Gase ionisieren, die Ionisierungsfunktionen einander proportional sein müßten. Es wäre dann $\beta = c_3 \cdot p e^{-c_2 \cdot \pi/V}$ zu setzen. Man könnte dann ganz analog, wie es in § 8 für α geschehen ist, auch β

* Für Helium findet sich z. B. $k = 0{,}22$ nach Versuchen von E. W. B. Gill, F. B. Pidduk, Phil. Mag. (6) **23**, 837, 1912. Für Neon, nach Versuchen von J. S. Townsend und Mac Callum, Phil. Mag. (7) **4**, 872, 1928, wird $k = 0{,}12$. Für diese Versuche gilt Gleichung (1) überhaupt gar nicht. Trägt man nämlich die Funkenpotentialwerte dieser Autoren nach Fig. 1 auf, so findet man keine Gerade. Immerhin finden auch K. T. Compton und C. C. van Voorhis, Phys. Rev. **27**, 724, 1926, daß für nicht zu große Elektronengeschwindigkeiten die Ionisierungswahrscheinlichkeit bei Neon und Helium kleiner ist als bei Wasserstoff und Stickstoff.

** Internat. Critical Tables **6**, 72, 1929.

*** Nach R. Seeliger, l. c. S. 137.

mathematisch aufbauen. Man hätte dann an Stelle der Größen P, X und Λ_0, welche sich auf die Elektronen beziehen, entsprechende Größen P', X' und Λ_0' für die positiven Ionen einzuführen. Dann müßte gelten, daß $c_2 = \frac{P'-X'}{\Lambda_0'} = \frac{P-X}{\Lambda_0}$ ist. Das wäre aber ein Resultat, welches nur schwer zu begreifen ist.

Zwangloser läßt sich die Tatsache, daß $n =$ konstant ist, deuten, wenn man annimmt, daß die positiven Ionen bei ihrem Auftreffen auf die Kathode an ihr Elektronen auslösen. Es heißt dann einfach, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein positives Ion an der Kathode ein Elektron auslöst, unabhängig ist von der kinetischen Energie des auffallenden Ions, da ja für diese die pro mittlere freie Weglänge durchlaufene Potentialdifferenz (d. h. V/π) maßgebend ist. Der Energiebetrag, welcher zur Emission eines Elektrons aus der Kathode benötigt wird, wird durch die potentielle Energie des Ions allein gedeckt. Erst wenn die kinetische Energie sehr groß wird, wird sie auch beim Auslösen der Elektronen neben der potentiellen Energie eine Rolle spielen. Dies wird der Fall sein für kleine π/V-Werte. Es lassen sich dann Abweichungen der Funkenpotentialwerte von Gleichung (4) in einer Richtung erwarten, wie sie in Wirklichkeit auch beobachtet wurden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Schlüsse, welche man aus den Funkenpotentialmessungen ziehen kann, eher dafür sprechen, daß die positiven Ionen an der Kathodenoberfläche ionisieren.

§ 8. Es läßt sich jetzt noch eine interessante Beziehung herleiten, welche an der Minimumstelle gilt*. Wie am Anfang von § 7 bemerkt wurde, ist die Feldstärke beim Minimumpotential $E_{min} = p_{min} \cdot c_2$. Ersetzt man c_2 durch seinen Wert nach Gleichung (9a), so folgt $E_{min} = p_{min} \cdot \frac{P-X}{\Lambda_0}$. Nun ist $\Lambda_{min} = \Lambda_0/p_{min}$, somit wird $P - X = E_{min} \cdot \Lambda_{min}$. Das heißt, daß es beim Minimumpotential auf die mittlere freie Weglänge gerade diejenige Potentialdifferenz trifft, welche das Elektron mindestens noch durchlaufen muß, um die zur Ionisation benötigte Energie zu besitzen. Beim Minimumpotential ist die mittlere freie Weglänge die kleinste Weglänge, welche mit Ionisation endigen kann.

§ 9. Bei Gasgemischen hat man von vornherein kompliziertere Formeln als Gleichung (7) zu erwarten. Es sind hier zwei Gruppen zu unterscheiden.

---

* Vgl. z. B. R. Seeliger, l. c., S. 225.

a) Während der Funkenbildung reagieren die Komponenten nicht miteinander. Gilt für die einzelnen Komponenten als Ionisierungsfunktion die Gleichung (2), so ist für das Gemisch eine kompliziertere Funktion zu erwarten. Denn ob ein Elektron ionisiert oder nicht, hängt dann nicht mehr allein von seiner Energie ab, sondern auch davon, welche Molekülsorte es trifft. Entsprechend dem Entweder-oder-Gesetz der Wahrscheinlichkeitslehre wird man für die Ionisierungswahrscheinlichkeit eine Summe zweier Wahrscheinlichkeiten erwarten. Daher wird dann α komplizierter sein als Gleichung (2).

b) Reagieren die beiden Gase miteinander, so sind die Verhältnisse erst recht als kompliziert anzunehmen. An einer mit dem Funkenpotential sehr nahe verwandten Erscheinung, dem Kathodenfall, sind diese Verhältnisse von Güntherschulze* näher untersucht worden. Neben dieser Art von Reaktion zwischen den Komponenten kann sich auch eine andere einstellen, die von Penning** näher beschrieben worden ist. Ihr Wesen besteht darin, daß angeregte metastabile Moleküle der Sorte A (eigentliches Meßgas) Moleküle der Sorte B (Verunreinigung) in einem für die Entladung völlig genügenden Maße ionisieren. Es genügen dann bei höheren π-Werten schon Partialdrucke der Verunreinigung von Bruchteilen von Promille, um z. B. das Funkenpotential auf den vierten Teil seines Wertes herabzusetzen. Dieser Effekt bewirkt bei höheren π-Werten eine prozentual größere Verminderung des Funkenpotentials als bei Werten in der Nähe des Minimums. Ist er also vorhanden, so ist, falls man die Funkenpotentialwerte nach Fig. 1 aufträgt, die erhaltene Kurve nach oben konkav. Findet man umgekehrt eine Gerade, so ist zu vermuten, daß der Effekt von Penning keine Rolle spielt, daß das Gas also in bezug auf sein elektrisches Verhalten als rein angesehen werden darf***.

Daß für feuchte Luft die Punkte in Fig. 1 nicht mehr auf einer Geraden liegen, kann nach diesen Bemerkungen nicht mehr verwundern. Der Funkenmechanismus ist für feuchte Luft schon sehr kompliziert****.

§ 10. Zusammenfassung. 1. Das Funkenpotential von reinem Stickstoff läßt sich im Bereiche $0{,}8\,\pi_{\min} < \pi < 7\,\pi_{\min}$ durch die zweikonstantige Gleichung

$$V = \pi \cdot \frac{(V/\pi)_{\min}}{\ln \pi/\pi_{\min} + 1}$$

* Vgl. z. B. R. Seeliger, l. c., S. 225.

** F. M. Penning, ZS. f. Phys. **46**, 335, 1927.

*** Es ist nicht ausgeschlossen, daß für Helium darum eine kompliziertere Ionisierungsfunktion als Gleichung (2) gefunden wurde, weil bei den Versuchen immer noch Spuren von Verunreinigung vorhanden waren.

**** E. Meyer, Ann. d. Phys. **65**, 335, 1921.

wiedergeben. Wahrscheinlich gilt diese Gleichung auch für andere reine Gase (§ 3).

2. Es wird eine graphische Methode zur Ermittlung von π_{min} und V_{min} angegeben (§ 4).

3. Für die mittlere Verzögerungszeit läßt sich folgender Ausdruck ableiten:

$$1/\bar{t} = \text{const}\, N \cdot \pi/V^2 \cdot \Delta V.$$

Die Formel gilt nur für kleine ΔV (§ 5). Die Konstante hängt von der Natur des Gases ab, N ist die Zahl der Initialionen.

4. Die Thomsonsche Minimumbeziehung wird verfeinert gefunden zu

$$\pi_{min} = A_0 \cdot e/k \cdot \ln n_0 \quad (\S\ 7).$$

5. Es wird darauf hingewiesen, daß die Funkenpotentialmesssungen zugleich eine Relativbestimmung der Ionisierungsfunktion α ergeben (§ 4).

6. Die Ergebnisse der Funkenpotentialmessungen in reinem Stickstoff legen es nahe, anzunehmen, daß die positiven Ionen nur an der Kathodenoberfläche ionisieren (§ 7).

7. Es wird ein Vorschlag für die Definition der Reinheit eines Gases in bezug auf sein elektrisches Verhalten gemacht (§ 9).

Es ist mir ein Vergnügen, Herrn Prof. Dr. E. Meyer auch an dieser Stelle für sein lebhaftes, förderndes Interesse an vorliegender Arbeit meinen Dank aussprechen zu können.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

Über die Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität.

Von **W. Boas** und **E. Schmid** in Berlin-Dahlem.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1930.)

Dehnungsversuche an Cadmium- und Zinkkristallen bei Temperaturen von 20° K bis zum Schmelzpunkt und verschiedenen Deformationsgeschwindigkeiten. Geringe Temperaturabhängigkeit der Initialschubspannung, etwa 200mal stärkere des Verfestigungskoeffizienten. Konstanz der Deformationsenergie als Bruchbedingung von Cadmiumkristallen.

Die Mechanismen der plastischen Deformation sind uns heute dank einer großen Zahl von Untersuchungen, die bei Zimmertemperatur an Metalleinkristallen durchgeführt sind, bekannt. Wir kennen aber nicht die Einzelheiten der physikalischen Vorgänge, die sich bei der plastischen Deformation abspielen; unser Wissen beschränkt sich auf eine einfache phänomenologische Beschreibung mit Hilfe von Gesetzmäßigkeiten geometrisch-kristallographischer Natur, die durch die Stichworte Schubspannungsgesetz und Verfestigungskurve charakterisiert seien.

Das Schubspannungsgesetz gibt die Orientierungsabhängigkeit der Streckgrenze eines Kristalls an; es sagt aus, daß der Beginn deutlicher Translation an das Erreichen einer bestimmten, kritischen Schubspannung in Translationsebene und -richtung gebunden ist. Für die bisher quantitativ untersuchten Fälle kann es auch als Energiegesetz formuliert werden. Hier besteht Proportionalität zwischen Schubspannung und elastischer Schiebung im Translationssystem*; die Bedingung der Schubspannungskonstanz ist dann also identisch mit der Bedingung einer konstanten elastischen Schubenergie an der Streckgrenze.

Die Verfestigungskurve ist die Kurve, die die Schubspannung im Translationssystem als Funktion der kristallographischen Abgleitung darstellt, d. h. als Funktion der Schiebung eines Gleitebenenpaketes von der Dicke 1; das ganze Spektrum der Lastdehnungskurven, die ja weitgehend orientierungsabhängig sind, wird durch diese eine Verfestigungskurve ersetzt.

* W. Boas und E. Schmid, ZS. f. Phys. **56**, 516, 1929.

Von einer physikalischen Theorie verlangen wir eine Erklärung

für die Schubspannungskonstanz an der Streckgrenze,

für den außerordentlich kleinen Absolutwert dieser Schubspannung (sie ist etwa 5000mal kleiner als die zu erwartende),

für ihre Abhängigkeit von Temperatur und Vorbehandlung (je mehr Fehler man im Kristallbau vermuten möchte, desto größer ist die Schubspannung) und

für ihren Anstieg bei plastischer Deformation („Verfestigung").

Die Analyse der Verfestigung hat nun auf Grund von Messungen bei tiefen Temperaturen M. Polanyi und E. Schmid dazu geführt*, die Kristallplastizität als einen athermischen Vorgang aufzufassen; die Verfestigung ist eine Materialfunktion, deren beobachtete Abhängigkeit von Temperatur und Versuchsgeschwindigkeit durch die Temperaturbewegung der Atome („Erholung") bedingt ist. Bei tiefen Temperaturen muß im Sinne dieser Deutung die Verfestigungskurve von Zeit und Temperatur unabhängig werden.

Quantitative Angaben über die Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Kristallplastizität liegen nur im geringsten Ausmaße vor. Außer den bereits erwähnten Messungen von M. Polanyi, P. Rosbaud und E. Schmid sind Versuche über die Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze an Bi-Kristallen von M. Georgieff und E. Schmid** und an Cd-Kristallen von W. Boas und E. Schmid*** ausgeführt worden. Es hat sich hier ergeben, daß die Schubspannung mit steigender Temperatur zunächst linear abfällt und dann in einem größeren Gebiet unterhalb des Schmelzpunktes konstant bleibt. Diese Konstanz wurde auch in der vorliegenden Arbeit wieder an Cd- und Zn-Kristallen bestätigt und dürfte somit eine allgemeine Erscheinung sein. Über den Einfluß der Versuchsgeschwindigkeit liegt eine Untersuchung von M. Polanyi und E. Schmid**** an Sn-Kristallen und eine Arbeit von J. Weerts† an Al-Kristallen vor; dieser findet im Gegensatz zu den Ergebnissen am Zinn bei einer Steigerung der Dehnungsgeschwindigkeit auf den 23000fachen

---

* M. Polanyi und E. Schmid, Naturwiss. **17**, 301, 1929. Vgl. auch E. Schmid, Proc. Int. Congr. appl. Mech. Delft 1924, S. 342; P. Rosbaud und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197, 1925.

** M. Georgieff und E. Schmid, ebenda **36**, 759, 1926.

*** W. Boas und E. Schmid, ebenda **57**, 575, 1929.

**** M. Polanyi und E. Schmid, ebenda **32**, 684, 1925.

† J. Weerts, Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurw. Heft 323, 1929.

Betrag nur eine geringe Erhöhung der Verfestigungskurve (um 16%), was auf eine sehr geringe Erholung des Aluminiums hinweist.

Eine ausführliche Untersuchung des Einflusses der Zeit bei verschiedenen Temperaturen auf den Verlauf der Verfestigungskurve schien somit erwünscht. Außer dem physikalischen Interesse für die Deutung der Verfestigung und Erholung kommt solchen Untersuchungen auch technologische Bedeutung zu; sie bilden einen systematischen Weg zur Verfolgung des Übergangs der Kaltdeformation in die sogenannte „Warmreckung".

In der vorliegenden Arbeit sind die Ergebnisse von Zugversuchen beschrieben, die an Einkristallen von Cd im Temperaturbereich von 20° K bis zum Schmelzpunkt mit zwei verschiedenen Versuchsgeschwindigkeiten ausgeführt sind, ferner einige orientierende Versuche an Zn-Kristallen im Bereich von 85° K bis zum Schmelzpunkt.

I. Experimentelle Einrichtungen.

Die Kristalle sind nach dem Czochralskischen Ziehverfahren mit einer Geschwindigkeit von 20 cm/Std. aus der Schmelze gezogen worden; ihr Durchmesser betrug etwa 1 mm. Die Orientierung wurde röntgenographisch, der Querschnitt durch Wägung und durch mikrometrische Messung bestimmt. Die Dehnung erfolgte in einem Schopperschen Festigkeitsprüfer, bei dem die Last-Dehnungskurve selbsttätig aufgezeichnet wurde. Der Apparat war so umgeändert worden, daß der Kristall mit den beiden Einspannklemmen in ein Temperaturbad gebracht werden konnte. Fig. 1 zeigt die verwendete Zusatzvorrichtung, die in die untere Klemme des Festigkeitsprüfers eingespannt wurde. Die Temperatur des elektrisch geheizten Ölbades wurde auf $\pm 1°$ konstant gehalten.

Die Bauart des Schopperschen Festigkeitsprüfers gestattet es nicht, die Dehnungsgeschwindigkeit oder die physikalisch wohl wichtigere Abgleitungsgeschwindigkeit während des Versuchs konstant zu halten; einstellbar ist nur die Senkungsgeschwindigkeit der unteren Fassung, ein Maß für sie ist die Belastungsgeschwindigkeit in dem Gebiet unterhalb der Streckgrenze. Die „langsamen" Versuche sind ausgeführt bei einer Belastungsgeschwindigkeit von 1 g/sec, einer Versuchsdauer von etwa 20 Min. entsprechend; die Versuchsdauer der „schnellen" Versuche betrug etwa 12 sec, was einer Belastungsgeschwindigkeit von etwa 100 bis 150 g/sec entspricht.

II. Versuche an Cd-Kristallen.

1. Das Verhalten der Kristalle bei der Dehnung. Ein Unterschied in den Deformationsmechanismen der Kristalle bei langsamer und

bei schneller Dehnung wurde nicht beobachtet. Der Verlauf der Dehnung bei Zimmertemperatur ist ja oft beschrieben worden*: An die „primäre" Basistranslation schließt sich mechanische Zwillingsbildung, im Zwilling beginnt „sekundäre" Translation (Nachdehnung) nach der jetzt wieder translationsfähigen Basis; erneute Zwillingsbildung führt dann den Bruch herbei. Die Zwillingsbildung ist mit erheblicher Schubverfestigung der Basis verknüpft, die Nachdehnung erfolgt unter sehr geringer weiterer Verfestigung.

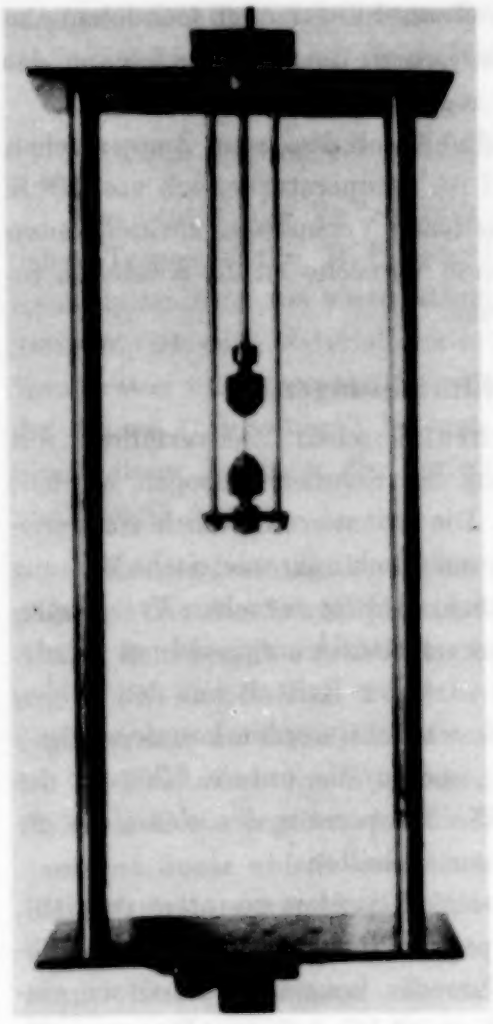


Fig. 1. Zusatzvorrichtung zur Dehnung von Kristallen in Temperaturbädern.

In einem mittleren Temperaturbereich von — 185° C bis 200° C verhalten sich die Kristalle wie bei Zimmertemperatur; bei — 185° C geht allerdings die sekundäre Translation unter stark steigender Last (erheblicher weiterer Verfestigung entsprechend) vor sich. Bei — 253° C folgt auf die Zwillingsbildung banales Reißen nach einer ungefähr quer verlaufenden, körnigen Fläche.

Bei 200° C bilden sich bei der sekundären Translation besonders derbe Gleitpakete aus (siehe Fig. 2); die Bänder sind knotig, gelegentlich findet Rekristallisation an einem Knoten und auch im Band, eventuell von einem Zwilling ausgehend, statt (Fig. 3); jedenfalls wurde hier der Ablauf der primären Translation noch in keinem Falle durch Rekristallisation gestört. Bei 250° C erfolgte die Basistranslation unter starker Knotenbildung; nach Rekristallisation findet im neuen Korn Translation statt, die baldigen Bruch herbeiführt; in einigen Fällen konnte auch Zwillingsbildung beobachtet werden. Bei 300° C tritt banales Reißen, gelegentlich nach geringer

* W. Boas und E. Schmid, ZS. f. Phys. **54**, 16, 1929; dort auch ausführliche Literaturangaben.

ungleichmäßiger Basistranslation, ein; der Kristall reißt ohne vorherige Rekristallisation auf, wie dies schon früher beschrieben wurde*.

Die starke Knotenbildung ist eine für die Dehnung bei hohen Temperaturen typische Erscheinung. Die Dehnung beginnt ja an der schwächsten Stelle des Kristalls und kann hier ein beträchtliches Ausmaß erreichen, wenn, wie dies bei hohen Temperaturen der Fall ist, die Verfestigung so gering ist, daß erst nach größeren Deformationen die Spannung zur Ausbreitung der Dehnung auf die benachbarten Kristallteile hinreicht. Dieser Vorgang kann sich mehrmals hintereinander ereignen, so daß also zunächst

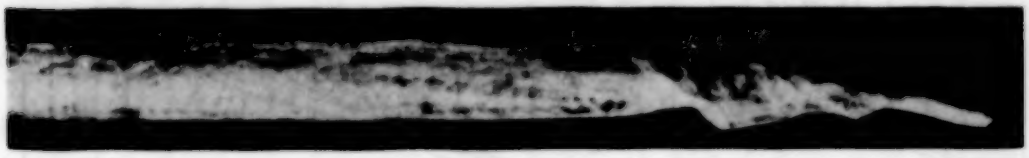


Fig. 2. Cadmium-Kristall bei 200° C gedehnt.
Derbe Gleitpakete bei der sekundären Translation. $V = 12$.

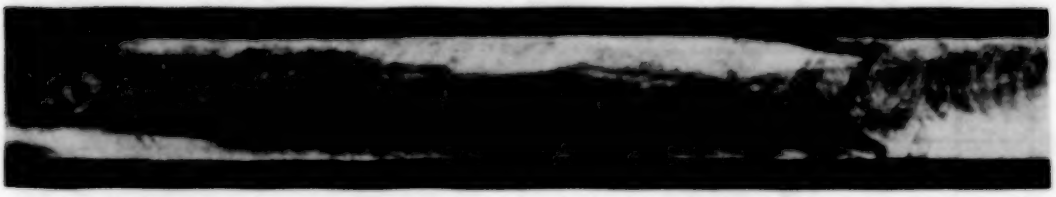
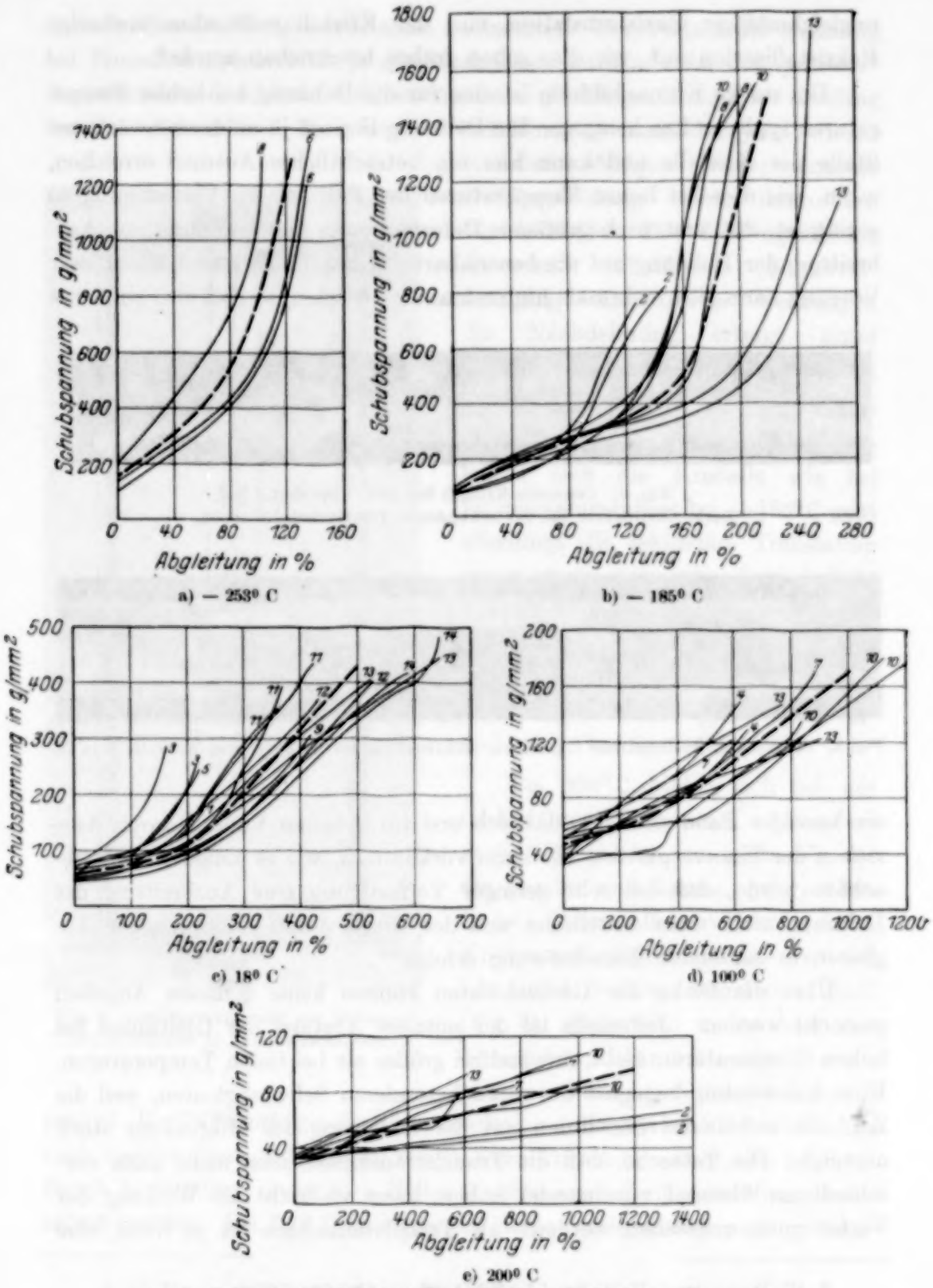


Fig. 3. Cadmium-Kristall bei 200° C gedehnt. Rekristallisation im gedehnten Kristall. $V = 12$.

ein knotiges Band entsteht, das sich erst im weiteren Verlauf durch Ausziehen der Knoten glättet. Es kann vorkommen, wie es einige Male beobachtet wurde, daß bei sehr geringer Verfestigung eine Ausbreitung der Dehnung nicht mehr stattfindet und der Bruch durch vollkommenes Abgleiten in der ersten Einschnürung erfolgt**.

Über die Dicke der Gleitschichten können keine genauen Angaben gemacht werden. Jedenfalls ist der mittlere Abstand der Gleitlinien bei hohen Temperaturen nicht einwandfrei größer als bei tiefen Temperaturen. Eine Ausmessung begegnet deswegen besonderen Schwierigkeiten, weil die Zahl der sichtbaren Gleitlinien mit der Auflösung des Mikroskops stark ansteigt. Die Tatsache, daß die Translationslinien einen nicht allzu verschiedenen Abstand voneinander haben, kann vielleicht als Wirkung der Verfestigung angesehen werden: als Translationsebene ist ja nicht eine

* W. Boas und E. Schmid, ZS. f. Phys. **57**, 575, 1929.
** Vgl. auch M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 684, 1925.



a) — 253° C

b) — 185° C

c) 18° C

d) 100° C

e) 200° C

Fig. 4. Dehnung von Cadmium-Kristallen bei verschiedenen Temperaturen. (Belastungsgeschwindigkeit ~ 10 g in 10 sec.)

einzige, durch den ganzen Querschnitt des Kristalls gehende glatte Netzebene wirksam; daher erstrecken sich auch die von einer Abgleitung her-

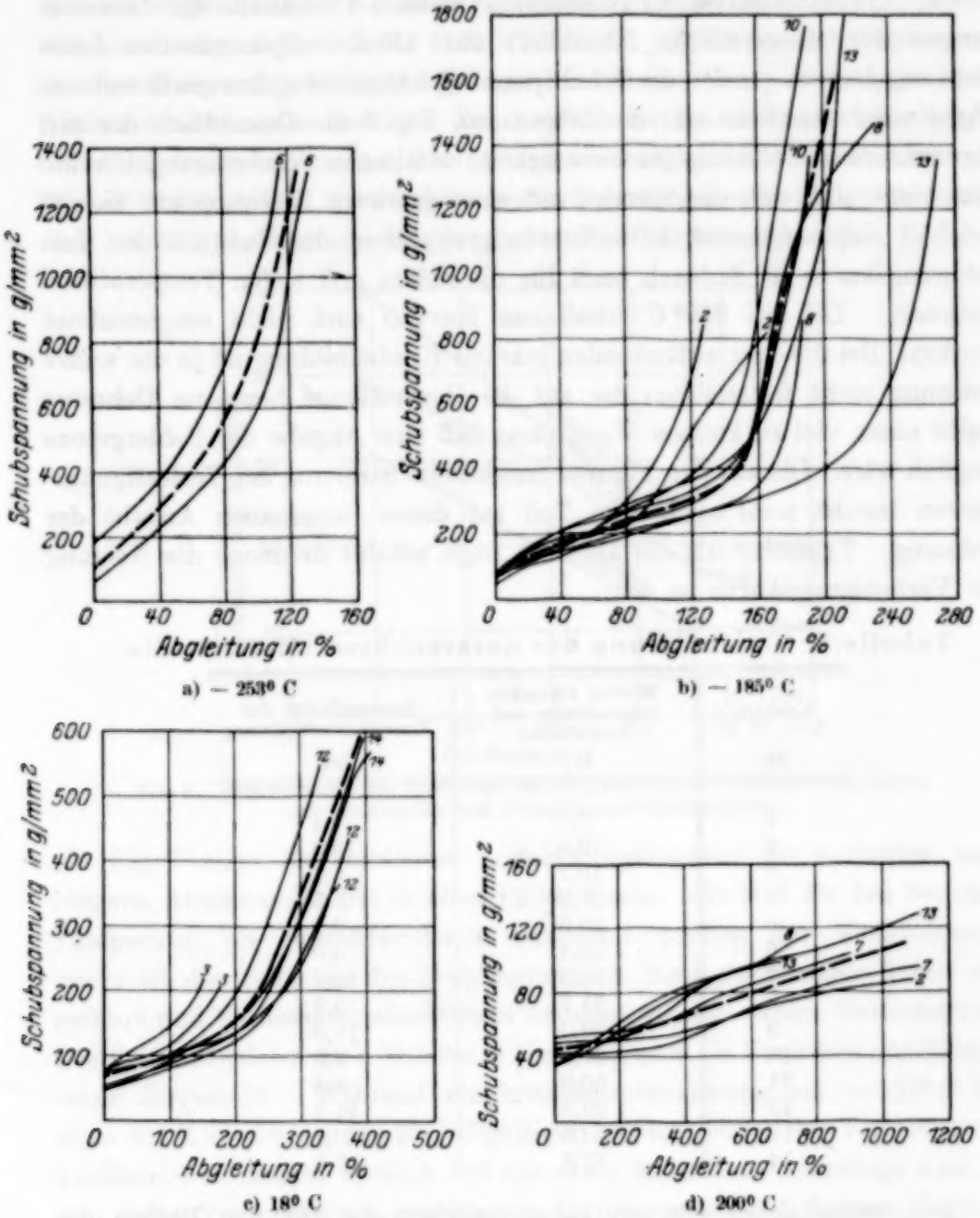


Fig. 5. Dehnung von Cadmium-Kristallen bei verschiedenen Temperaturen. (Versuchsdauer ~ 10 sec.)

rührenden Veränderungen im Gitter auf eine gewisse Umgebung der Gleitstelle und blockieren so innerhalb dieses Volumens weitere Translation. Ein anderer Erklärungsversuch für das Auftreten annähernd äquidistanter

Translationslinien rührt von L. Tronstad* her, der elastische Schwingungen hierfür verantwortlich macht.

2. Quantitative Ergebnisse. Tabelle 1 enthält die Orientierungen der untersuchten Kristalle. Zu allen aufgenommenen Last-Dehnungskurven wurden die Schubspannungs-Abgleitungskurven berechnet. Fig. 4 zeigt sämtliche mit der langsamen, Fig. 5 die Gesamtheit der mit der schnellen Dehnungsgeschwindigkeit erhaltenen Verfestigungskurven. Man sieht, daß sich die Kurven mit einer gewissen Streuung um die gestrichelt eingezeichneten Mittelkurven gruppieren; die Existenz der Verfestigungskurve ist dadurch auch für die hohen und tiefen Temperaturen dargetan. Die bei 250° C erhaltenen Kurven sind nicht eingezeichnet worden. Bei der hier auftretenden starken Knotenbildung ist ja die wahre Dehnung nicht feststellbar; die auf die Gesamtlänge bezogene Dehnung ergibt einen viel zu kleinen Wert, ohne daß eine Angabe der Fehlergrenze möglich wäre. Die aus den Figuren ersichtliche Streuung der Verfestigungskurven beruht wohl auch zum Teil auf dieser ungenauen Angabe der Dehnung. Typischer als die absolute Lage scheint demnach die Neigung der Verfestigungskurve zu sein.

Tabelle 1. Orientierung der untersuchten Cd-Kristalle.

Kristall Nr.	Winkel zwischen Zugrichtung und Basisfläche (χ_0)	Exzentrizität der Translationsrichtung ($\varkappa_0$)
1	7,0	7,4
2	10,4	15,2
3	10,7	6,1
4	11,2	8,5
5	13,6	6,2
6	20,4	4,0
7	21,5	13,7
8	21,7	5,9
9	29,0	18,9
10	30,6	7,0
11	30,8	4,4
12	33,8	16,7
13	44,3	20,5
14	67,7	16,0

Den gezeichneten Kurven kann zunächst die für den Beginn der Translation wesentliche kritische Schubspannung entnommen werden. Tabelle 2 enthält deren Mittelwerte, die in Fig. 6 als Funktion der absoluten Temperatur aufgetragen sind. Bei 20° K sind zu wenig Werte erhalten, um einen verläßlichen Mittelwert angeben zu können. Bei 523° K ergab

* L. Tronstad, ZS. f. techn. Phys. **10**, 445, 1929; Metallwirtsch. **9**, 173, 1930.

sich 32,1 g/mm² als Mittel von zwei Versuchen. In Fig. 6 sind außerdem die Werte wiedergegeben, die früher an Kristallen, die mit erheblich kleinerer Geschwindigkeit aus der Schmelze gezogen waren, erhalten wurden. Übereinstimmend zeigt sich, daß bis etwa 473° K der Abfall der Schubspannung mit der Temperatur linear erfolgt und bei höheren Temperaturen weiteres Absinken nicht mehr eintritt. Der Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit auf die Schubspannung an der Streckgrenze ist verhältnismäßig gering*. Die in dieser Arbeit verwendete große Belastungsgeschwindigkeit bringt eine bis 40% betragende Erhöhung der Streckgrenze mit sich.

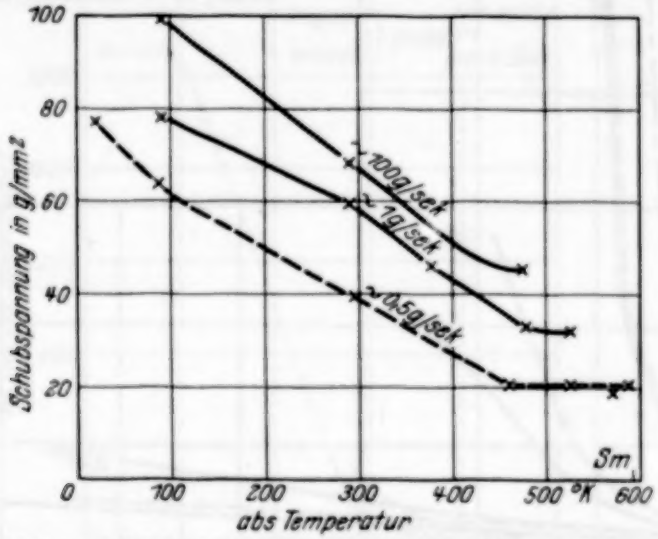


Fig. 6. Abhängigkeit der kritischen Schubspannung von Cadmium-Kristallen von Temperatur und Belastungsgeschwindigkeit.

Fig. 7 zeigt die mittleren Verfestigungskurven; sie verlaufen nach höheren Abgleitungen hin in allen Fällen linear. Als Maß für den bei einer Temperatur als charakteristisch erkannten Anstieg der Verfestigungskurve ist die Tangente des Neigungswinkels ihres geradlinigen Teiles eingeführt und Verfestigungskoeffizient benannt worden. Diese Verfestigungskoeffizienten (siehe auch Tabelle 2) sind in Fig. 8 als Funktion der Temperatur dargestellt. Während die Initialschubspannung bei — 185° C nur etwa das 2,5fache der für 200° C gültigen beträgt, steigt der Verfestigungskoeffizient in diesem Bereich auf das etwa 400fache. Allerdings sind die den tiefen Temperaturen zugehörigen Kurven so steil, daß ihren Verfestigungskoeffizienten (wegen der großen Empfindlichkeit der Tangente in diesem Winkelbereich) nur eine geringere Genauigkeit zuzuschreiben ist; aus diesem Grunde ist auch der für — 185° C bei schneller Dehnung erhaltene Wert nicht mit eingetragen.

* Vgl. auch E. Schmid, ZS. f. Metallkde. **20**, 69, 1928.

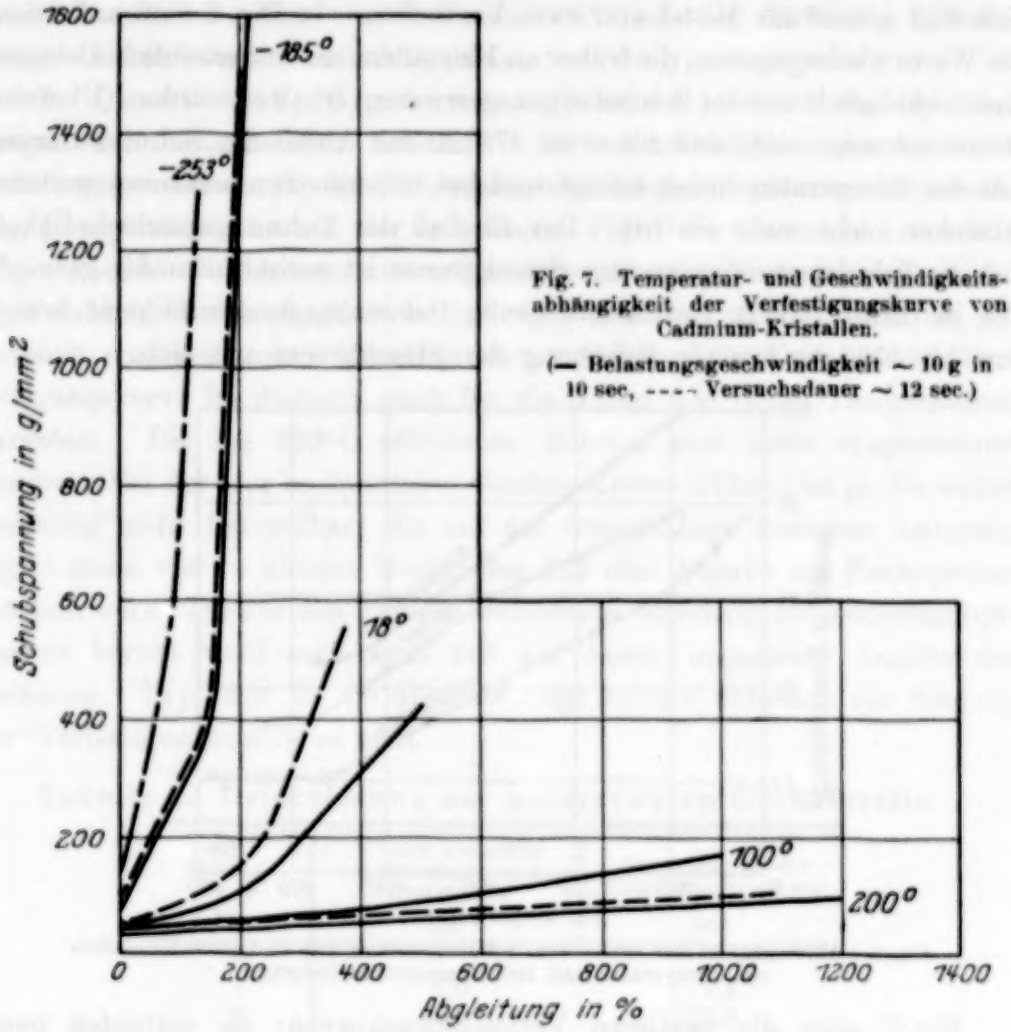


Fig. 7. Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Verfestigungskurve von Cadmium-Kristallen.
(— Belastungsgeschwindigkeit ~ 10 g in 10 sec, - - - - Versuchsdauer ~ 12 sec.)

Tabelle 2.
Dehnung von Cd-Kristallen bei verschiedenen Temperaturen und Dehnungsgeschwindigkeiten.

Temperatur	− 253° C		− 185° C		18° C		100° C	200° C	
Dehnungsgeschwindigkeit	langsam	schnell	langsam	schnell	langsam	schnell	langsam	langsam	schnell
Kritische Schubspannung (g/mm²)	—	—	78,8	99,7	60,1*	68,6	45,8	32,5	45,7
Verfestigungskoeffizient	~2100	~ 2100	~2100	~2800(?)	110	265	15,5	5,3	6,7
Schiebungsarbeit (Joule/cm³)	6,36	6,64	9,14	9,97	9,18	7,35	9,42	7,67	8,06

* Für noch langsamere Dehnung (0,5 g/sec) war in früheren Versuchen 58,4 g/mm² für die kritische Schubspannung und 50 für den Verfestigungskoeffizienten erhalten worden.

Wenn auch die Lage der bei — 253° C und — 185° C aufgenommenen Kurven verschieden ist, so ist doch ihre Neigung annähernd gleich und von der Dehnungsgeschwindigkeit wesentlich unabhängig, wie dies auch von der oben dargelegten athermischen Auffassung der Kristallplastizität gefordert wird. Jedenfalls genügt die Veränderung der Dehnungsgeschwindigkeit im Verhältnis 1 : 150 nicht, um eine Geschwindigkeitsabhängigkeit deutlich werden zu lassen. Auch bei hohen Temperaturen ist diese sehr klein, nachdem sie bei Zimmertemperatur ein erhebliches Ausmaß (Ver-

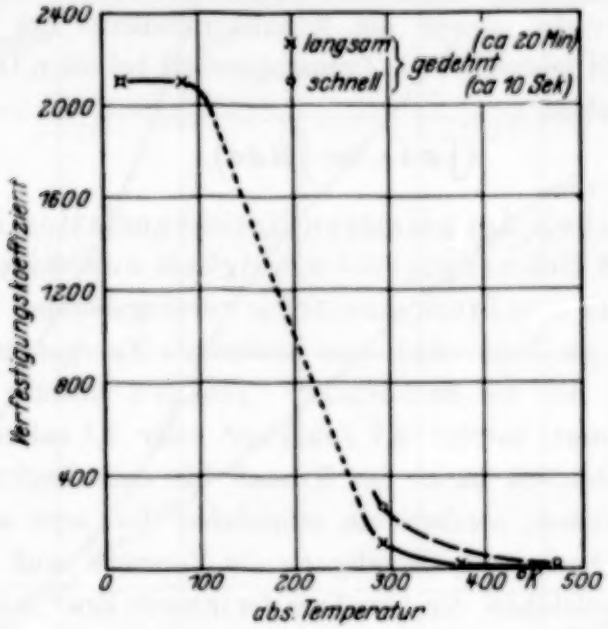


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit des Verfestigungskoeffizienten von Cadmium-Kristallen.

dopplung des Verfestigungskoeffizienten!) erreicht hat. Bei tiefen Temperaturen ist die Erholung zu gering; bei hohen Temperaturen geht die Erholung so rasch vor sich, daß sie auch während der geringen Dauer der schnellen Versuche schon fast vollständig erfolgt. Den größten Einfluß auf die Neigung der Verfestigungskurve hat die Dehnungsgeschwindigkeit dann, wenn die Geschwindigkeiten von Versuch und Erholung annähernd dieselbe Größe haben.

Charakteristisch für eine Verfestigungskurve sind nicht nur ihr Anfangspunkt (Streckgrenze) und ihre Neigung (Verfestigungskoeffizient). Auch ihr Endpunkt ist wesentlich von der Kristallorientierung unabhängig, zumindest im Bereich, in dem die Basis zwischen 20 und 90° mit der Drahtachse einschließt. Die dem Endpunkt zukommende Grenzabgleitung bezieht sich auf die gesamte primäre Basistranslation bis zu dem Punkt, an

dem die Nachdehnung einsetzt. Diese Behauptung einer konstanten Grenzabgleitung steht nicht im Widerspruch zu einer früher angegebenen Kurve, die den Beginn deutlicher Zwillingsbildung betraf; denn zwischen dem Entstehen der einzelnen Zwillingslamellen findet noch primäre Translation statt. Auch die experimentell gefundene Konstanz der Endwinkel der Translationselemente im gedehnten Kristall, die seiner Zeit mit Hilfe der „Grenzkurve der mechanischen Zwillingsbildung" erklärt werden konnte, findet durch die konstante Grenzabgleitung ihre einfache Deutung. Aus dieser Behauptung ist ferner die Orientierungsunabhängigkeit der Dehnungsarbeit zu folgern; da ja nur die Schubkomponente der Zugkraft bei der Dehnung Arbeit leistet, ist die Dehnungsarbeit bei allen Orientierungen gleich der Schubarbeit

$$\left(\int \sigma \, d\varepsilon = \int S \, da\right).$$

Die Schubarbeit der primären Basistranslation ist eine von Temperatur und Dehnungsgeschwindigkeit unabhängige Größe. Bis zum Eintritt der dem Bruch unmittelbar vorausgehenden Nachdehnung wird dem Kristall im Zugversuch eine bestimmte Energie zugeführt ohne Rücksicht auf die Art der Zuführung*. Tabelle 2 enthält diese Schubarbeit; ihr Mittelwert beträgt 8,7 Joule/cm³ oder 2,1 cal/cm³**. Nicht die gesamte Schubarbeit bleibt im Kristall bis zum Beginn der Nachdehnung aufgespeichert, sondern ein erheblicher Teil tritt als Wärme in Erscheinung***. Auch nach Beendigung des Versuchs muß während der Erholung Wärme entstehen, der Abnahme der inneren Energie entsprechend.

III. Versuche an Zn-Kristallen.

Es seien noch einige Versuche an Zn-Kristallen mitgeteilt, die einen mehr orientierenden Charakter tragen. Quantitative Schlüsse können zunächst daraus nicht gezogen werden; auch wurden die Kristalle häufig nicht bis zum Zerreißen gedehnt. In Fig. 9 sind die an Stücken desselben Kristalls bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Last-Dehnungskurven (und nicht die Verfestigungskurven) wiedergegeben. Da die Orientierung in allen Fällen dieselbe ist, geht auch bereits aus diesen Kurven die überaus

---

* W. Boas und E. Schmid, Naturwissensch. **18**, 227, 1930.

** Tritt, wie dies bei 20° K der Fall ist, vorzeitiges Reißen ein, so wird der Normalwert der Deformationsenergie nicht erreicht. Die bei dieser Temperatur ermittelten Schubarbeiten wurden daher auch bei der Mittelwertbildung nicht mit berücksichtigt.

*** W. S. Farren und G. J. Taylor, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 427, 1925; M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys. **56**, 394, 1929.

starke Temperaturabhängigkeit der Verfestigungsfähigkeit des Zn-Kristalls hervor. Desgleichen zeigt sich wieder das Konstantbleiben der Streckgrenze bei hohen Temperaturen.

Das Verhalten eines Zn-Kristalls bei der Dehnung entspricht bei Zimmertemperatur vollkommen dem des Cd-Kristalls, bei anderen Tempe-

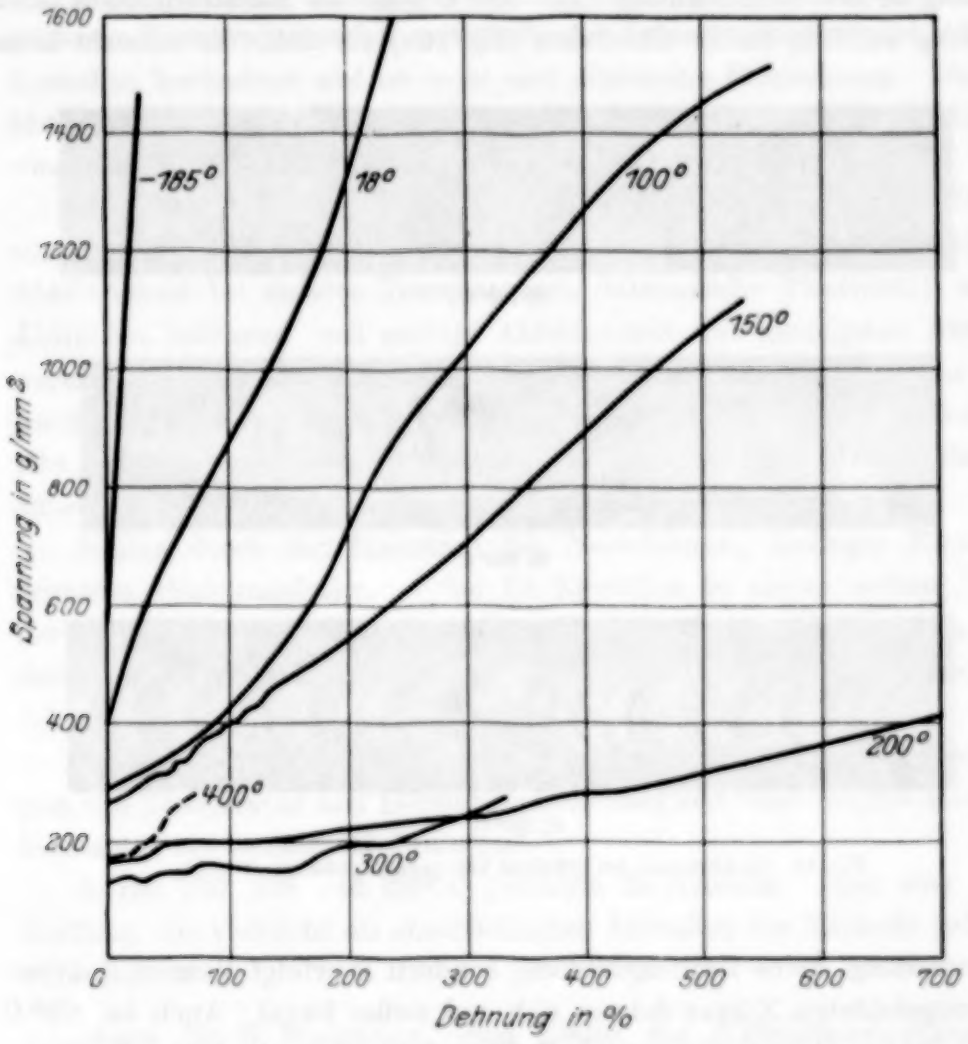
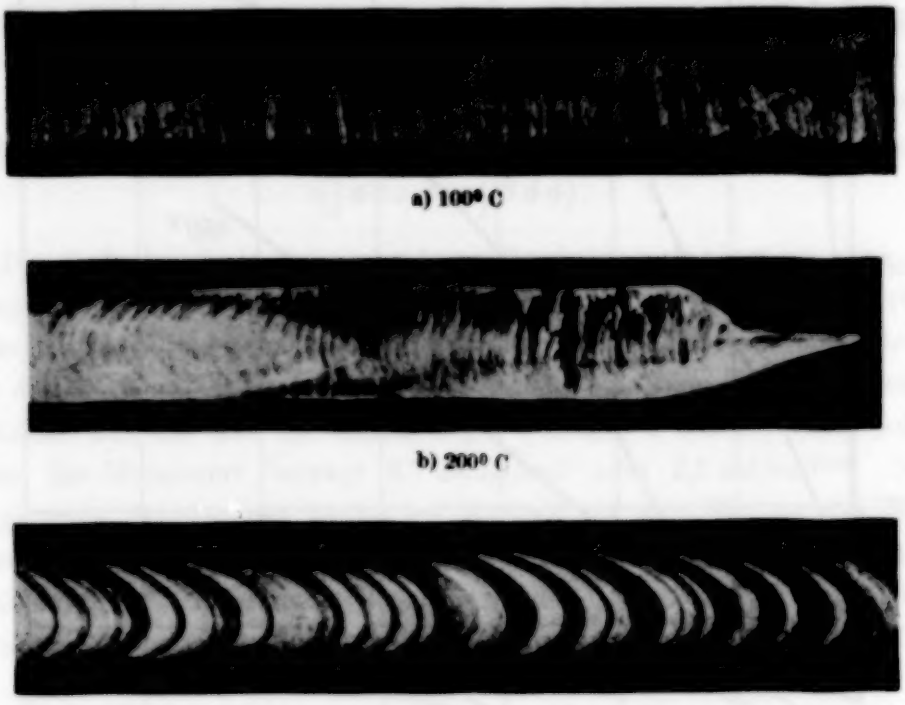


Fig. 9. Dehnungskurven eines Zinkkristalls bei verschiedenen Temperaturen.

raturen zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede. Bei — 185° C folgt auf die Basistranslation keine Zwillingsbildung, sondern Spaltung nach der Basis. Bei 100° C und 150° C entsteht, wenn die Basistranslation bereits weit fortgeschritten ist, kurz vor der Zwillingsbildung eine neue, quer verlaufende Streifung (Fig. 10a). Die darauf sich bildenden Zwillinge gehen ungestört durch den Kristall hindurch, auch die Translationsstreifung der Nachdehnung wird nicht in ihrer normalen Ausbildung gehindert; der

Bruch tritt wie bei Zimmertemperatur durch erneute Zwillingsbildung im Nachdehnungsfaden ein. Die bei 200° C gedehnten Kristalle verhalten sich fast genau ebenso. Die Querstreifung ist hier viel gröber, es entstehen bisweilen tiefe Einkerbungen im Kristall, wie Fig. 10b an einem Beispiel zeigt. Der Bruch erfolgt teils durch banales Reißen, teils durch Zwillingsbildung in der Nachdehnung. Bei 300° C geht die Basistranslation unter Bildung auffällig derber Gleitlinien (Fig. 10c) vor sich. Es entsteht keine



a) 100° C

b) 200° C

c) 300° C

Fig. 10. Zinkkristalle bei erhöhter Temperatur gedehnt. $1' = 12$.

Querstreifung, keine Zwillingsbildung, sondern es erfolgt Rekristallisation; die neugebildeten Körner dehnen sich und reißen banal. Auch bei 400° C wurde weder Querstreifung noch Zwillingsbildung beobachtet; die Basistranslation wird durch Rekristallisation abgelöst, das Band schnürt sich durch Dehnung in neuen Körnern spießförmig ein und reißt.

Über das Wesen der bei den mittleren Temperaturen entstehenden Querstreifung können noch keine endgültigen Angaben gemacht werden. Nach dem Gesagten kann es sich hierbei keineswegs um Kornzerfall oder um Entstehen von Zwillingslamellen handeln. Die bei 200° C entstehenden tiefen Einkerbungen weisen auf eine Deutung durch oberflächliches Aufreißen des Kristalls hin; es ist aber noch nicht bewiesen, daß diese tiefen

Furchen nur eine starke Vergröberung des Effektes darstellen und daß es sich nicht um zwei verschiedene Erscheinungen handelt. Hier können nur weitere Versuche Klarheit bringen.

Zusammenfassung.

1. Die Konstanz der kritischen Schubspannung (Streckgrenze) in einem größeren Temperaturbereich unterhalb des Schmelzpunktes wird an Cd-Kristallen beobachtet und ist wohl eine allgemeine Erscheinung. Die Abhängigkeit der kritischen Schubspannung von der Dehnungsgeschwindigkeit wird im Bereich von 85° K bis 473° K untersucht.

2. Der die Stärke der Verfestigung definierende Verfestigungskoeffizient wird in seiner Temperaturabhängigkeit untersucht: geringe bzw. fehlende Abhängigkeit bei tiefsten Temperaturen (athermische Plastizität), steiler Abfall bei mittleren und geringe Abhängigkeit mit niedrigsten Absolutwerten bei hohen Temperaturen (Warmreckung). Der Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit auf den Verfestigungskoeffizienten ist bei sehr tiefen und sehr hohen Temperaturen gering; er erreicht ein Maximum, wenn die Geschwindigkeiten von Versuch und Erholung gleich groß sind.

3. Das durch das Einsetzen der Nachdehnung bedingte Ende der primären Basistranslation ist bei Cd-Kristallen in einem weiten Orientierungsbereich durch eine konstante Grenzabgleitung gegeben. Es folgt daraus die Orientierungsunabhängigkeit der Dehnungsarbeit, die gleich der Schubarbeit ist.

4. Die Schubarbeit der primären Basistranslation ist bei Cd-Kristallen eine von Temperatur und Dehnungsgeschwindigkeit unabhängige Materialkonstante; sie beträgt 8,7 Joule/cm³.

5. Bei 100, 150 und 200° C gedehnte Zn-Kristalle zeigen eine Querstreifung, die vielleicht als oberflächliches Aufreißen des Kristalls gedeutet werden kann.

Herrn Dr. W. Meissner, dem Leiter des Kältelaboratoriums der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt danken wir für freundliche Überlassung von 5 Liter flüssigen Wasserstoffs.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht, wofür ihr bestens gedankt sei.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.)

Eine Methode zur Messung von Anregungsspannungen von Spektrallinien und ihre Anwendung auf das Viellinienspektrum des Wasserstoffs.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1930.)

Von **W. Finkelnburg, E. Lau** und **O. Reichenheim** in Berlin.

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, mit der es gelingt, in einem Spektrum Linien verschiedener Anregungsspannung in verschiedener Länge zu erhalten. Diese „Anregungsdispersion" wird im einzelnen untersucht und zu einer Methode zur Messung von Anregungsspannungen von Einzellinien ausgebildet. Durch eine quantitative Prüfung an Hand des eingeordneten Teiles des Viellinienspektrums wird eine mittlere Genauigkeit der Methode von $\pm$ 0,1 Volt festgestellt. Die weitere Anwendung auf das H_2-Spektrum ergibt interessante Einzelheiten für die Analyse, darunter das Auffinden eines neuen zweiquantigen Terms.

In einer früheren Veröffentlichung haben zwei von uns* eine Methode beschrieben, welche gestattet, in der Gasentladung die verschiedenen Anregungsstufen der Spektren nachzuweisen. Im folgenden soll diese Methode näher beschrieben und gezeigt werden, wieweit sie bereits jetzt zur Gewinnung quantitativer Ergebnisse brauchbar ist und einen Fortschritt gegenüber den bisherigen Methoden zur Bestimmung von Anregungsspannungen darstellt.

1. Experimentelle Bedingungen zur Erzeugung einer Anregungsdispersion.

Die in der positiven Säule einer Gasentladung emittierten Spektren treten unter bestimmten Bedingungen an der Grenze von Faradayschem Dunkelraum und positiver Säule nach Anregungsspannungen räumlich getrennt auf. Dieses Phänomen** ist schon früher beobachtet worden,

* E. Lau und O. Reichenheim, Naturwissensch. **18**, 86, 1930.

** Als erster hat J. Stark diese Erscheinung beschrieben (Ann. d. Phys. **52**, 272, 1917). R. Seeliger hat versucht, diese Erscheinung zur Gewinnung quantitativer Ergebnisse zu benutzen. Er hat aber in Unkenntnis der Bedingungen eine Übereinanderlagerung verschiedener Spektren erhalten (Ann. d. Phys. **67**, 352, 1922). E. Lau hat gefunden, daß die Anregungsmaxima in der ersten und zweiten Schicht einer H_2-Entladung in einer Reihenfolge den Anregungsspannungen entsprechend auftreten. Er konnte so einige Anregungsspannungen der Fulcherbanden unterscheiden (Ann. d. Phys. **77**, 183, 1925).

ohne daß die Bedingungen für ein optimales Auftreten desselben gefunden wurden, infolgedessen blieben die Ergebnisse dieser Beobachtungen an Bedeutung hinter den übrigen Verfahren zur Messung von Anregungsspannungen zurück.

Auf Grund umfangreicher Untersuchungen sind wir zu einer Anordnung gekommen, die die Anregungsspannung von Spektrallinien an der Grenze zwischen Faradayschem Dunkelraum und positiver Säule mit erheblicher Genauigkeit bestimmen läßt.

Zunächst muß dafür Sorge getragen werden, daß der Faradaysche Dunkelraum sich voll entwickeln kann, so daß die Elektronengeschwindigkeiten in ihm gering sind und an der Grenze der positiven Säule allmählich größer werden, bis sie die einzelnen Spektrallinien anregen. Zu diesem Zweck muß das Entladungsrohr in der Gegend des Dunkelraumes möglichst weit gemacht werden. Ferner muß verhindert werden, daß Ausläufer des negativen Glimmlichtes bis an die Grenze der positiven Säule heranreichen und ein anderes Spektrum überlagern. Vor allem aber muß die Grenze von Dunkelraum und positiver Säule von den Glaswänden unbeeinflußt bleiben und dafür gesorgt werden, daß die positive Säule an einer wohldefinierten Stelle an einer plötzlichen Verengung der Entladungsbahn auftritt.

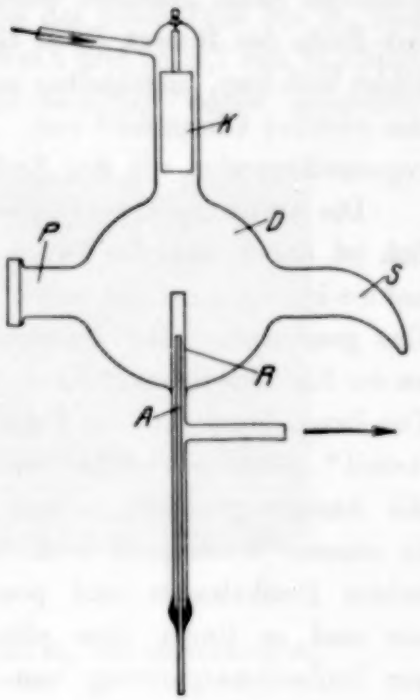


Fig. 1.
Entladungsrohr zur Erzeugung der Anregungsdispersion.

Die nach diesen Grundsätzen konstruierte Entladungsröhre ist in Fig. 1 dargestellt. K ist die Kathode, die wir entweder als zylinderförmige Hohl- oder als Glühkathode ausgebildet haben. Die Kugel D ist vom Faradayschen Dunkelraum ganz ausgefüllt. Das Rohr R (1 cm lichte Weite) ragt in die Kugel hinein, an seinem Ende beginnt die positive Säule, deren Kopf unter bestimmten Bedingungen einige Millimeter als Kuppe mehr oder weniger gewölbt in den Dunkelraum hineinragt. In dieser Kuppe ragen die Linien mit kleinerer Anregungsspannung weiter in den Dunkelraum hinein als diejenigen mit größerer Anregungsspannung, da die Elektronengeschwindigkeiten nach der positiven Säule zu wachsen, d. h. es

tritt eine „Anregungsdispersion" auf. Diese Kuppe wird mit Hilfe eines Objektivs durch das Fenster P auf dem Spalt eines Spektrographen abgebildet. Das Ansatzrohr S gegenüber dem Fenster verhindert, daß an der Glaswand reflektiertes Licht von der Kathode oder der positiven Säule in den Spektrographen fällt. Die Anode konnte in dem Rohre R dem Ende des Rohres mehr oder minder genähert und so die Länge der positiven Säule geändert werden. Setzt man die Anode unmittelbar an das Ende des Rohres R, so fällt die gesamte positive Säule fort, und es bildet sich hier, unmittelbar an den Faradayschen Dunkelraum grenzend, das positive Glimmlicht aus. Dieses zeigt dieselbe Erscheinung einer Anregungsdispersion wie das Ende der positiven Säule.

Die Anregungsdispersion wird durch den Gasdruck beeinflußt. Wesentlich ist daher, daß der Druck der verwendeten Gase während einer Aufnahme konstant ist. Zu diesem Zweck wurde im allgemeinen im strömenden Gas gearbeitet. Der Gasstrom trat über ein geeignetes Reduzierventil an der Kathode in das Rohr ein und wurde durch das Glasrohr R abgepumpt. Der Druck konnte an der Kugel gemessen werden. Wie in einer besonderen Arbeit* näher ausgeführt wird, hängen die Ausbildung der Kuppe und die Anregungsdispersion von der Konzentration des Gasgemisches ab. In reinem Wasserstoff z. B. bildet sich an der Grenze von Faradayschem Dunkelraum und positiver Säule ein starkes elektrisches Feld aus und es findet eine plötzliche Beschleunigung der Elektronen bis zur Ionisationsspannung von H_2 statt. Daher erfolgt ein annähernd gleichzeitiges Einsetzen sämtlicher Spektrallinien des Wasserstoffs und des Kontinuums. Wir haben dann also eine geringe Anregungsdispersion. Ist dem H_2 ein Gas niedriger Ionisationsspannung, z. B. Wasserdampf oder Hg-Dampf beigefügt, so wächst vor der positiven Säule das Potential nur langsam an, man erhält dann eine geringe Beschleunigung der Elektronen, und die verschiedenen Spektrallinien erscheinen in großer Anregungsdispersion räumlich hintereinander. Die Herabsetzung des elektrischen Feldes durch Beimischung von Gasen geringerer Ionisationsspannungen ist verursacht durch die bei der Ionisation entstehende negative Raumladung. Es ist also die Steilheit des Anwachsens des Potentials und damit die Größe der Anregungsdispersion abhängig von dem Konzentrationsverhältnis der benutzten Gase, ferner von dem Druck in dem Entladungsrohr und der Stromstärke. Auf den Einfluß der Stromstärke soll hier nicht näher eingegangen werden. Mit einer derartigen Versuchs-

* E. Lau und O. Reichenheim, Ann. d. Phys. Die Arbeit befindet sich im Druck.

anordnung können Spektren mit großer Intensität erzeugt werden; Aufnahmen selbst von Bandenspektren dauern je nach der Intensität der Spektren nicht länger als einige Minuten bis zu einer halben Stunde auch mit Spektrographen größerer Dispersion.

2. Die Aufnahmen und ihre Auswertung.

Die in Fig. 2 wiedergegebene Aufnahme des roten Teils des H_2-Spektrums wurde mit einer Stromstärke von 100 mA und bei 0,7 mm H_2-Druck, dem einige Promille H_2O- und Hg-Dampf beigefügt waren, ausgeführt.

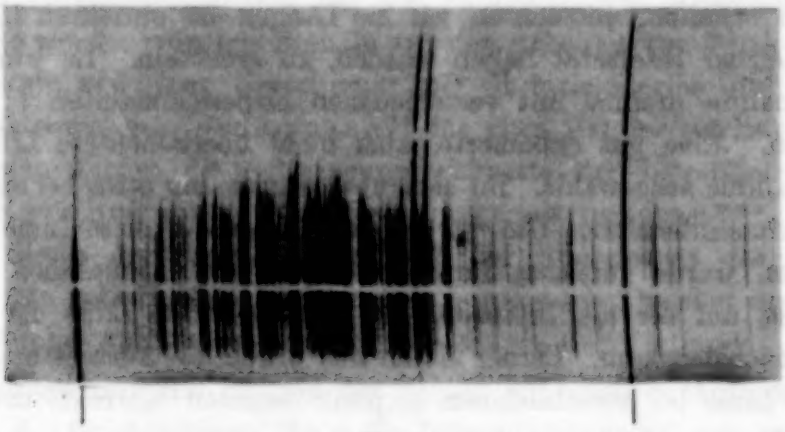


Fig. 2.
Anregungsdispersion der Fulcherbanden des H_2, der Balmerlinien H_α und einiger Hg-Linien.

Die Aufnahmen wurden mit einem Spektrographen der Askaniawerke gemacht, der für diese Zwecke von Vorteil ist, weil der Spalt auf der Originalaufnahme bereits etwa zweimal vergrößert abgebildet wird. Die reproduzierte Aufnahme enthält eine etwa fünffache Vergrößerung der Originalaufnahme. Auf dem Spalt sind als Marken zur Messung der Länge der Linien zwei Haare angebracht worden, welche man als helle horizontale Linien in der Figur sieht. Die untere Grenze der Aufnahme ist das Ende des Rohres *R*. Die Ausmessung der Länge der Linien erfolgte auf den vergrößerten Aufnahmen mit Maßstab und Lupe auf 0,1 mm. Genauere Meßapparaturen anzuwenden, erscheint zunächst zwecklos.

Man sieht in der Figur die Hg-Linien weit nach oben in die Gegend des Faradayschen Dunkelraumes hineinragen. Die gelbe Hg-Linie 5790 Å hat eine etwas kleinere Anregungsspannung als die Linie 5770 Å. Aus der Anregungsdispersionskurve ergibt sich ein Unterschied von etwa 0,2 Volt. Die Auflösung der Fulcherbanden in die verschiedenen

Oszillationsstufen wird im nächsten Absatz eingehend behandelt werden. Aus den verschiedenen Längen der Linien ergibt sich, daß Elektronensprung- und Oszillationsenergie unmittelbar durch einen einzigen Elektronenstoß übertragen werden. H_α zeigt zwei Anregungsstufen. Der oben schwache Beginn der Linie entspricht der Anregungsspannung von 12 Volt. Das untere Anschwellen der Intensität bei etwa 16,3 Volt erklärt sich aus einer Dissoziation eines Moleküls in ein angeregtes und unangeregtes Atom und soll in einer besonderen Arbeit diskutiert werden.

Da die Linien an ihrem Ende nicht scharf abbrechen, hängt die Länge der einzelnen Linie auch von ihrer Intensität ab. Um hierdurch keine Fehler zu erhalten, versuchten wir die Längen der einzelnen Linien, die sie bei gleicher Intensität haben würden, zu ermitteln. Es wurde daher jede Aufnahme dreimal mit verschiedenen Expositionszeiten 1 : 2 : 4 aufgenommen. Eine gut exponierte, aber nicht überbelichtete Linie wurde als Normallinie ausgewählt. Ihr scheinbares Ende lag etwa bei ein Zehntel ihrer Maximalintensität. Um die anderen Linien auf diese Linie beziehen zu können, wurde zunächst immer von den drei Aufnahmen diejenige ausgewählt, auf der die Intensität der zu messenden Linie der Normallinie am nächsten kam. Ferner lassen sich durch die Ausmessung ein und derselben Linie bei verschiedenen Expositionszeiten Korrektionswerte gewinnen, die an der Länge der zu messenden Linie, soweit sie von der Intensität der Normallinie abweicht, angebracht werden müssen. Das allmähliche Anwachsen der Intensität der Linien an der Anregungsgrenze hängt nicht nur mit der Inhomogenität der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen oder mit photographischen Unvollkommenheiten zusammen, denn dann müßten alle Linien gleich scharf bzw. unscharf einsetzen. Die Intensität der Fulcherbanden steigt aber steiler als die der A-Banden an. Hieraus geht hervor, daß die Unschärfe des Endes einer Linie noch durch eine besondere Ursache, wahrscheinlich eine Verschiedenartigkeit der Anregungsfunktionen, bedingt ist. Ob auf diese Weise direkt Anregungsfunktionen der verschiedenen Linien bestimmt werden können, bedarf noch weiterer Untersuchung.

Wir fanden, daß einige in dieser Arbeit noch nicht behandelte Linien viel weiter in den Faradayschen Dunkelraum hineinreichen, als es ihrer Anregungsspannung entspricht. Es hängt dies mit positiven Ionen, die aus der positiven Säule zur Kathode wandern, bzw. mit metastabilen Zuständen angeregter Träger, die in den Dunkelraum hineindiffundieren, zusammen. Man kann mit Hilfe dieser Erscheinungen die Lebensdauer

solcher Träger untersuchen. Es soll dies in einer besonderen Abhandlung bearbeitet werden.

Bei den im folgenden untersuchten Linien des Viellinienspektrums des Wasserstoffs spielen diese Erscheinungen kaum eine Rolle.

3. Prüfung und Anwendung auf das Viellinienspektrum des Wasserstoffs.

Zu einer quantitativen Prüfung der neuen Methode zur Messung von Anregungsspannungen erschien das Molekülspektrum des Wasserstoffs besonders geeignet, weil bei ihm für einen großen Teil der starken Linien die Anregungsspannung aus der Bandenanalyse berechnet werden konnte. Es wurden von uns deshalb aus den Arbeiten von Finkelnburg und Mecke* und (zur Berechnung der Rotationsterme des Balmerbandenspektrums) von Sandemann** für etwa 100 der stärksten, sicher eingeordneten Linien die Schwingungszahlwerte der betreffenden Elektronen-, Kernschwingungs- und Rotationsterme berechnet***. Durch Addition dieser drei Größen ergab sich der Energiewert des Anfangszustandes der betreffenden Linie in cm^{-1} und nach Division durch 8100 die theoretische Anregungsspannung in Volt.

Es wurden nun die Längen der Linien auf unseren Aufnahmen gemessen, in der beschriebenen Weise die Intensitätskorrektionen angebracht und dann graphisch die berechneten Anregungsspannungen als Funktion der Linienlängen aufgetragen (siehe Fig. 3). Die Abweichungen der einzelnen Meßpunkte von der den Werten sich am besten anpassenden Kurve geben ein anschauliches Bild der Meßgenauigkeit. Eine genaue Betrachtung zeigt, daß die durchschnittliche Abweichung nur $\pm$ 0,1 Volt beträgt, obwohl natürlich häufig auch Abweichungen vom doppelten Betrag vorkommen. Eine Steigerung der Genauigkeit ließe sich durch exakte photometrische Bestimmung der Intensitätskorrektionen erreichen.

Wir haben also jetzt unsere Anregungsdispersionskurve für den Bereich 13,7 bis 15,8 Volt festgelegt. Durch Verwendung der aus unseren Aufnahmen auch zu entnehmenden Werte für die Balmerlinien H_α, H_β und H_γ sowie einer Anzahl von Quecksilberlinien kann die Kurve leicht nach unten bis etwa 7 Volt erweitert werden. Es zeigt sich dabei, daß sie zunächst gerad-

---

* W. Finkelnburg und R. Mecke, ZS. f. Phys. **54**, 198, 597, 1929.

** J. Sandemann, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **44**, 48, 1929.

*** Es ist dabei zu beachten, daß der Elektronenterm des A-Systems die Größe 111913 cm^{-1} hat und nicht 111813, wie infolge eines Druckfehlers in der erwähnten Arbeit steht.

linig weiterläuft, in der Gegend der Hg-Ionisation aber langsam abbiegt in dem Sinne, daß die Anregungsdispersion etwas kleiner wird.

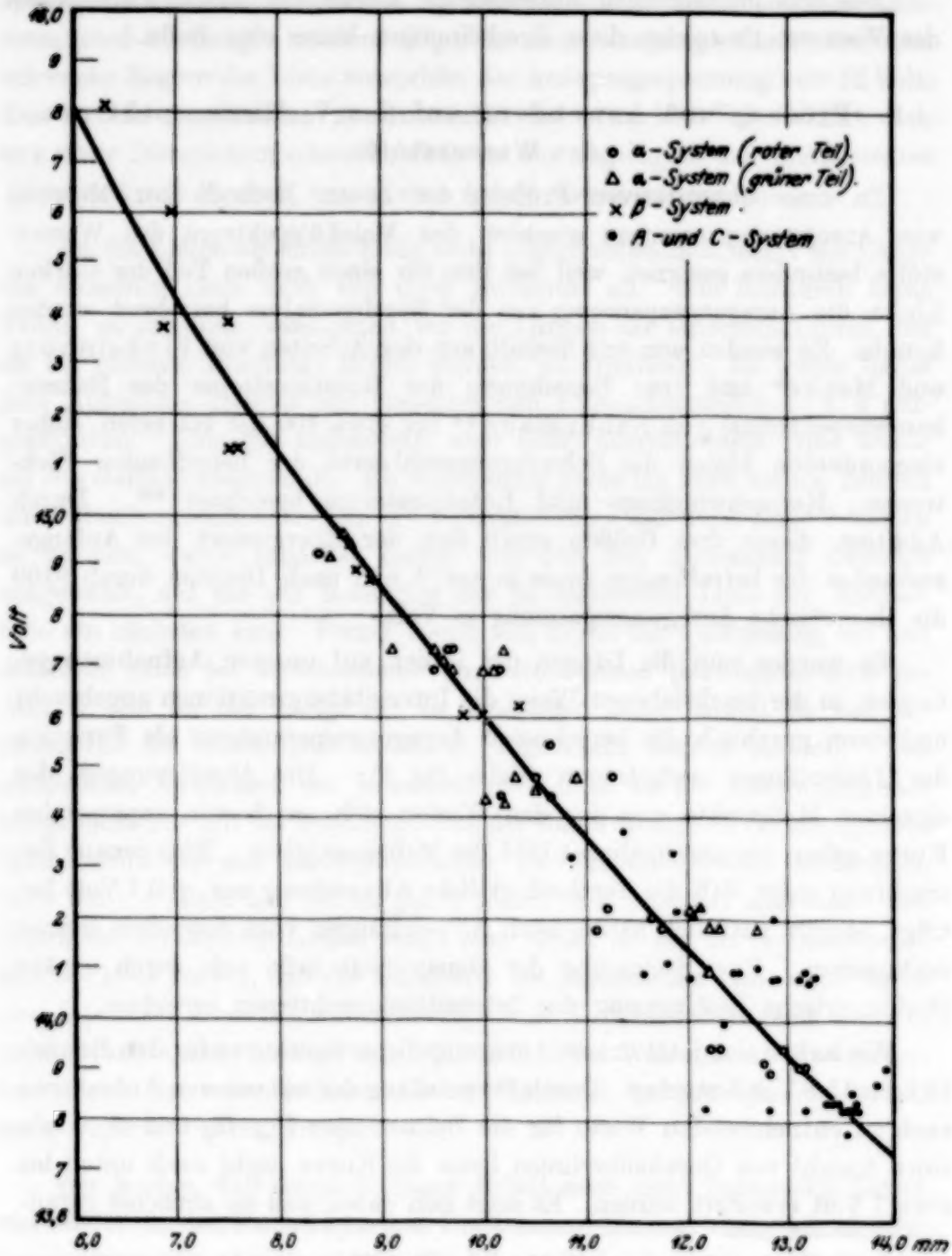


Fig. 3. Anregungsdispersionskurve (H_2-Spektrum).

Mißt man nun die Länge einer Linie unbekannter Anregungsspannung, so ergibt sich aus der Kurve durch Interpolation sofort der

Wert der Anregungsspannung mit dem oben angegebenen durchschnittlichen Fehler.

Um in der Fig. 3 die Lage der zu gleichen Bandensystemen gehörenden Linien verfolgen zu können, sind mit ○ die Linien der Hauptdiagonale des α-Systems, die sogenannten roten Fulcherbanden bezeichnet, mit △ die der linken Seitendiagonale des gleichen Systems, gewöhnlich grüne Fulcherbanden genannt, mit × die Linien des β-Systems, identisch mit den zuerst von Gehrcke und Lau* gefundenen Bandengruppen, und mit • die Linien des A- und C-Systems.

Aus Fig. 3 sind zwei für die Termanalyse des Viellinienspektrums wesentliche Tatsachen zu ersehen.

Erstens zeigen die Meßpunkte des A- und C-Systems keine systematische Abweichung gegenüber denen der anderen Bandensysteme. Das beweist, daß innerhalb der Meßgenauigkeit, die hier infolge Mittelbildung erheblich höher als 0,1 Volt ist, die absolute Größe der Terme des α- und β-Systems, die nach der Bandenanalyse wegen des fehlenden Anschlusses an den Grundterm noch etwas in der Luft schwebten**, richtig angenommen worden war.

Zweitens zeigt Fig. 3, daß die elf Linien des β-Systems, die gemessen werden konnten, sich befriedigend der Kurve anpassen, wodurch die Einordnung dieses Bandensystems von Finkelnburg und Mecke, die kürzlich von Richardson*** angegriffen wurde, weiter gesichert wird, und zwar bis hinauf zum fünften Kernschwingungszustand. Gerade die infolge ihrer hohen Anregungsspannung ganz kurzen Linien des β-Systems unterscheiden sich von den sie umgebenden langen des A-Systems so deutlich, daß ein Irrtum ausgeschlossen ist.

Nachdem nun über die Genauigkeit der Methode Klarheit bestand, wurde versucht, ob man mit ihrer Hilfe auch bei der Einordnung der restlichen, noch nicht eingeordneten Linien des Viellinienspektrums weiterkommen könnte. Dabei zeigte sich, daß es durch Bestimmung der Anregungsspannung solcher Linien tatsächlich möglich ist, die Lage vorhandener, aber noch unbekannter Terme mit einiger Genauigkeit festzulegen und so wesentliche Vorarbeit für die endgültige Analyse zu leisten.

Zu diesem Zweck wurden für die 40 stärksten der im Gebiet 6500 bis 4300 Å noch nicht eingeordneten Wasserstofflinien die Anregungsspannungen des Anfangs- und Endzustandes in Tabelle 1 zusammen-

* E. Gehrcke und E. Lau, Sitzungsber. Berl. Akad. 1923, S. 242, Nr. 24.
** Siehe z. B. die Termfigur von Finkelnburg und Mecke, l. c. S. 602.
*** O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London **125**, 329, 1929.

Tabelle 1. Anregungsspannungen der nicht eingeordneten H_2-Linien.

λ in Å	Int.	F'	F''	λ in Å	Int.	F'	F''
6090,910	7	14,28	12,25	5689,195	10	14,05	11,88
6069,994	8	14,52	12,48	5612,541	10	14,64	12,44
6002,864	9	13,83	11,68	5499,581	9	14,45	12,21
5982,561	6	13,85	11,78	5080,494	7	14,45	12,02
5949,895	10	14,46	12,39	4838,266	8	14,14	11,59
5938,620	10	13,83	11,76	4524,149	7	14,57	11,84
5931,368	10	13,83	11,75	4501,960	6	13,79	11,05
5924,830	9	14,40	12,32	4498,108	10	14,60	11,86
5888,167	10	14,23	12,13	4487,824	5	14,62	11,87
5884,632	8	14,25	12,15	4486,094	8	14,73	11,98
5878,496	10	14,17	12,07	4474,269	6	14,22	11,37
5849,317	8	13,87	11,81	4467,141	8	14,46	11,64
5836,133	8	14,65	12,53	4460,971	10	14,40	11,75
5822,763	10	14,39	12,27	4447,928	6	14,58	11,75
5812,587	10	14,01	11,89	4447,550	9		
5806,099	8	14,15	12,02	4445,245	7	14,55	11,71
5785,768	7	14,53	12,39	4417,338	6	14,53	11,71
5775,050	9	14,62	12,47	4412,252	8	14,54	11,74
5736,879	10	14,43	12,28	4400,772	4	14,57	11,77
5731,925	8	14,26	12,11	4390,899	4	14,75	11,93
5728,552	10	14,33	12,18	4379,397	4	14,59	11,78

gestellt, wobei der Wert für den oberen Term F' direkt gemessen und der für den Endterm F'' durch Subtraktion der der Linie selbst entsprechenden Energie bestimmt wurde.

Eine genaue Betrachtung der Werte in Tabelle 1 ergab nun, daß in ihr verschiedene Gesetzmäßigkeiten enthalten sind. So liegt der Endzustand fast der Hälfte aller Linien im Intervall 11,7 bis 11,9 Volt, scheint sich also, wenn wir wieder mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 0,1 Volt rechnen, um einen durch Mittelbildung erhaltenen Wert von 11,78 Volt zu gruppieren. Betrachtet man nun die oberen Zustände dieser selben Linien, so sieht man, daß auch hier zwei Häufungswerte auftreten, die bei ungefähr 13,85 und 14,55 Volt liegen. Es liegt also der Schluß nahe, daß wir es mit Übergängen von zwei um etwa 0,7 Volt $\simeq$ 5700 cm^{-1} verschiedenen oberen Termen zu einem gemeinsamen Endterm zu tun haben. Da nun aus der Analyse des Viellinienspektrums bekannt ist, daß die dreiquantigen H_2-Terme zwischen 13,77 und 13,90 Volt und die vierquantigen zwischen 14,5 und 14,6 Volt liegen, so haben wir es mit einiger Wahrscheinlichkeit mit Übergängen von einem drei- und einem vierquantigen Term zu einem gemeinsamen Endterm zu tun, der seiner Größe nach natürlich ein zweiquantiger sein muß. Von den drei bekannten zweiquantigen H_2-Termen kommen der bei 11,12 Volt liegende $2\,^1\Sigma_u$, der

obere Term der ultravioletten Lymanbanden, sowie der bei 12,21 Volt liegende $2\,{}^1\Pi_u$, der obere Term der ultravioletten Wernerbanden, schon ihrer Größe nach nicht in Betracht. Der bei 11,84 Volt liegende Grundterm des Balmerbandenspektrums (α-, β-, γ-Banden), ein $2\,\Sigma_g$-Term (ob es ein ${}^1\Sigma$ oder ein ${}^3\Sigma$-Term ist, ist noch strittig), besitzt zwar annähernd die für unseren Endterm gefundene Größe, doch zeigte die Rechnung, daß die für diesen $2\,\Sigma_g$-Term genau bekannten Kernschwingungszustände bei unserem neuen Term nicht auftreten, so daß er auch mit diesem $2\,\Sigma_g$-Term nicht identisch sein kann. Nach Hund* sind nun noch zwei bisher unbekannte zweiquantige Terme zu erwarten, und zwar ein $2\,{}^3\Pi_u$-Term und ein zweiter $2\,\Sigma_g$. Mit welchem dieser beiden unser neuer Term identisch ist, ferner, wie die beiden oberen Terme, die mit schon bekannten auch nicht identisch zu sein scheinen, zu deuten sind, kann erst die genaue Bandenanalyse ergeben, wie überhaupt jede Bestimmung eines neuen Terms auf Grund von Anregungsmessungen einer Anzahl starker Linien erst durch eine mittels der schwächeren Linien auch die Einzelheiten festlegende Bandenanalyse gesichert werden muß. Für unsere neuen Terme sind diese Rechnungen begonnen worden. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß in einer soeben erschienenen Arbeit Richardson**, ohne nähere Angaben zu machen, das Auffinden eines bei 11,8 Volt gelegenen H_2-Terms mitteilt, den er als $2\,{}^3\Pi$-Term deutet. Da Richardson Einzelheiten nicht angibt, können wir vorläufig nur sagen, daß der Term wahrscheinlich mit unserem bei 11,28 Volt liegenden neuen zweiquantigen Term identisch sein wird.

Eine Anwendung der Methode auch auf andere Bandenspektren ist geplant, zum Teil bereits in Angriff genommen worden.

Wir möchten nicht unterlassen, Herrn R. Mecke in Bonn für seinen Rat bei der Auswertung der Methode unseren herzlichen Dank auszusprechen. W. Finkelnburg dankt der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Möglichkeit der Mitarbeit.

* F. Hund, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **8**, 164, 1930.
** O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London **126**, 487, 1930.

Über den Astigmatismus bei Spiegelspektrometern.

Von **M. Czerny** und **A. F. Turner** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1930.)

Bei Spiegelspektrometern können je nach der Anordnung des Strahlenganges die Fehler, die der erste Hohlspiegel in den Strahlengang bringt, durch den zweiten Hohlspiegel gesteigert oder teilweise rückgängig gemacht werden. Der Unterschied in der Strahlenvereinigung bei den beiden Fällen wird an photographischen Aufnahmen gezeigt. Viele in der Praxis benutzte Anordnungen entsprechen dem ungünstigen Falle.

In der Literatur sind mehrfach Plangitterspektrometer mit sphärischen Hohlspiegeln unter Verwendung von Autokollimation beschrieben worden. Der Strahlengang einer solchen Anordnung ist in Fig. 1 dargestellt. S_1 Spektrometerspalt, H Hohlspiegel, P Plangitter. Die vom Plangitter reflektierte Strahlung fällt in etwas veränderter Richtung auf den Hohlspiegel zurück und dann durch den Spalt S_2. Ein anderer Aufbau, der scheinbar das gleiche leistet, ist in Fig. 2 dargestellt. Er unterscheidet sich von der ersten Anordnung im wesentlichen durch die Benutzung zweier gleicher Hohlspiegel H_1 und H_2 an Stelle des einen Hohlspiegels. Es läßt sich aber zeigen, daß die zweite Anordnung eine wesentlich günstigere Strahlenvereinigung gibt als die erste, da bei der zweiten Anordnung ein Teil der Fehler, die der erste Hohlspiegel in den Strahlengang gebracht hat, beim zweiten Hohlspiegel wieder rückgängig gemacht wird, während dagegen bei der ersten Anordnung die Fehler verstärkt werden. Diese Zusammenhänge sind an sich nicht neu, scheinen aber in letzter Zeit so sehr in Vergessenheit geraten zu sein, daß es uns nützlich erschien, durch einige photographische Querschnitte der Strahlenbündel die großen Unterschiede zu demonstrieren.

Das Plangitter wurde als unwesentlich fortgelassen und die in Fig. 3 und 4 skizzierte Anordnung gewählt. Die Strahlung geht von dem Spalt S_1 aus, der etwa 0,3 mm breit und etwa 1 mm lang ist. Als Lichtquelle ist hinter dem Spalt etwas dünnes weißes Papier angebracht, das von einem kleinen elektrischen Glühlämpchen beleuchtet wird. Der übrige Strahlengang geht aus den beiden maßstabsgetreu gezeichneten Figuren genügend deutlich hervor. Er unterscheidet sich in den beiden Anordnungen nur dadurch, daß die von dem Hohlspiegel H_1 kommende parallele Strahlung im ersten Falle nach links und im zweiten Falle um den genau gleichen Winkel nach rechts abgelenkt wird. Dort, wo sich die Strahlung wieder

zu einem mehr oder minder astigmatisch verzerrten Bilde des Spaltes S_1 vereinigt, wurde eine photographische Platte senkrecht zum Strahlengang aufgestellt und der Querschnitt des Strahlenbündels photographisch* festgehalten. Um auf einer Platte mehrere solcher Querschnittsaufnahmen machen zu können, war sie auf einer Schlittenvorrichtung montiert, die meßbare Verschiebungen in der Strahlenrichtung (horizontal) und in der

Fig. 1.

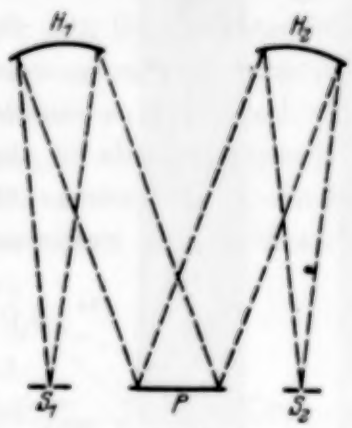


Fig. 2.

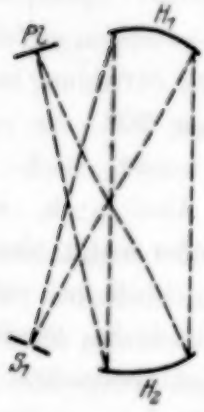


Fig. 3.

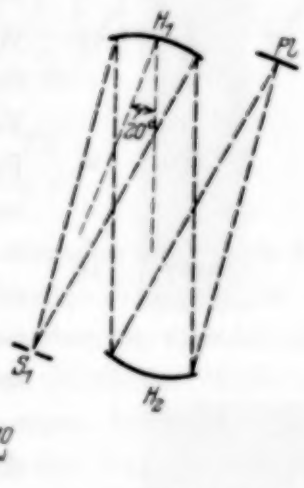


Fig. 4.

Plattenebene (vertikal) zuließ. In Fig. 5 sind solche Aufnahmen, die mit der Anordnung 3 gewonnen wurden, und in Fig. 6 solche von der Anordnung 4 in natürlicher Größe reproduziert. Die neben den einzelnen Bildern stehenden Zahlen geben an, um wieviel Millimeter die Platte von einer beliebig angenommenen Nullstellung aus bei den einzelnen Aufnahmen in der Strahlenrichtung vom Hohlspiegel H_2 wegverschoben war. Die Aufnahmen zeigen

* Perutz Perorto Braunsiegel-Platten.

als Hauptresultat, daß alle Querschnitte, die mit der Anordnung 4 gewonnen wurden, symmetrisch bezüglich rechts und links sind (Fig. 6), dagegen die Querschnitte der anderen Anordnung alle unsymmetrisch bezüglich rechts und links sind (Fig. 5). Nur die ersteren ziehen sich an einer Stelle (12,5) zu einer geraden Linie zusammen, deren Breite der Spaltbreite ungefähr gleichkommt, während allerdings die Länge etwa sechsmal so groß ist als die Länge des Spaltes. Das ist eine Abbildung, die für Spektren zwar nicht ideal, aber sehr brauchbar ist. Sie entspricht durchaus dem Astigmatismus des Rowlandschen Konkavgitters. Die Anordnung 3 dagegen gibt an keiner Stelle eine ähnlich günstige Strahlenvereinigung, sie muß also notwendig zu unreinen Spektren führen. Der Winkel zwischen einfallender und reflektierter Strahlung betrug bei diesen Versuchen 20°. Er wird sich in der Praxis meist noch kleiner halten lassen. Aber auch, wenn man ihn noch größer wählt, bleibt das Resultat erhalten, daß bei einer Anordnung nach Fig. 4 das Strahlenbündel einmal einen Querschnitt annimmt, der nur in der Längsrichtung des Spaltes stark vergrößert ist, nicht in der Breite. Es wurden in der Anordnung der Fig. 4 die Spiegel so umgestellt, daß der Winkel zwischen einfallender und reflektierter Strahlung 36° betrug. Der Spalt war 0,92 mm lang und 0,33 mm breit. Fig. 7 zeigt den photographisch in natürlicher Größe festgehaltenen Querschnitt des Strahlenbündels an der günstigsten Stelle, seine Länge ist 18,5 mm, seine Breite 0,41 mm, also nur unwesentlich größer als die des Spaltes.

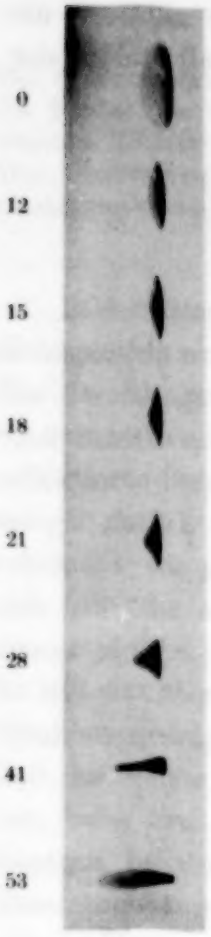


Fig. 5.

Fig. 6.

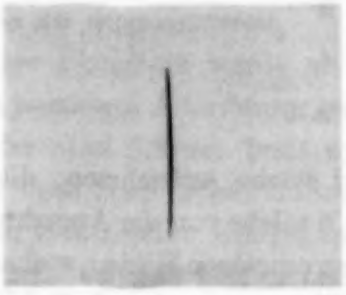


Fig. 7.

Qualitativ läßt sich die günstigere Wirkung der Anordnung 4 im Vergleich zur Anordnung 3 aus sehr allgemeinen Gesichtspunkten verstehen: Es wird gewünscht, daß der Hohlspiegel H_1 die von einem Punkt des Spaltes S_1 ausgehende Kugelwelle in eine ebene Welle verwandeln und der Hohlspiegel H_2 die Welle wieder in eine nach S_2 konvergierende Kugelwelle zurückverwandeln soll. Der Schnitt der Wellenfläche durch die Zeichnungsebene (Fig. 8) ist also zuerst ein Kreisbogen (*a*) und sollte nach der Reflexion eine gerade Linie sein (*b*). Bekanntlich entsteht aber bei der Reflexion am sphärischen Spiegel niemals eine Welle, die genau eben ist, sondern sie ist nach dem Rande zu deformiert. Der Schnitt der Wellenfläche mit der Zeichnungsebene ist also keine gerade Linie, sondern eine Kurve, die von einer Geraden etwas abweicht (*c*). In Fig. 8 sind diese Abweichungen außerordentlich übertrieben eingezeichnet. Denkt man

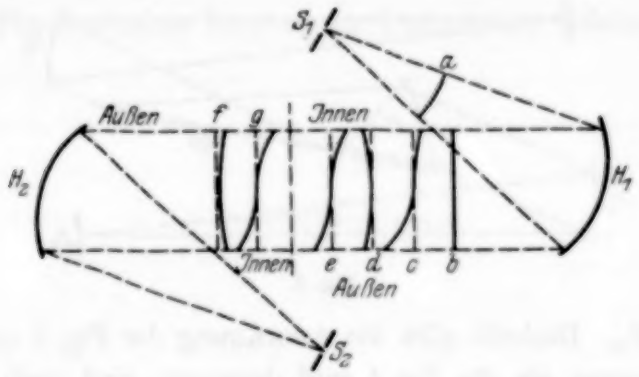


Fig. 8.

sich diese Abweichungen von einer Geraden analytisch durch eine Potenzreihe dargestellt, wobei als unabhängige Variable der Abstand (x) von der Mitte der Welle gewählt sei, so geben die Glieder mit gerader Potenz Abweichungen, die symmetrisch zur Mitte der Welle sind (*d*), während die ungeraden Potenzen Abweichungen bedingen, die antisymmetrisch sind (*e*). Der symmetrische Anteil der Welle eile etwa auf der Außen- und Innenseite vor, der antisymmetrische bleibe auf der Innenseite zurück und eile auf der Außenseite vor. Fällt nun die Welle auf einen zweiten, gleichen Hohlspiegel H_2, der sie wieder in eine nach S_2 konvergierende Kugelwelle verwandeln soll, so können wir aus einer Umkehrung der vorhergehenden Betrachtungen schließen: Die nach H_2 einfallende Welle darf nicht streng eben sein, sondern muß so deformiert sein, daß sich ihre Abweichungen in einen symmetrischen Teil zerlegen lassen, dessen Randpartien von H_2 weggebogen sein müssen (*f*), während bei den antisymmetrischen Anteilen auf der neuen Innenseite ein Voreilen, auf der neuen Außen-

seite ein Zurückbleiben stattfinden muß (*g*). Man sieht nun aus der Figur, daß die symmetrischen Abweichungen der von H_1 ankommenden Welle dieser Bedingung nicht entsprechen, daß dagegen für die antisymmetrischen Abweichungen die Forderung erfüllt wird. Es werden also die Fehler ungerader Ordnung, die durch den Hohlspiegel H_1 in den Strahlengang gebracht werden, durch den Hohlspiegel H_2 wieder rückgängig gemacht, wenn man den Strahlengang so wählt, wie er in Fig. 8 gezeichnet ist und wie er Fig. 4 entspricht. Wenn man dagegen den Hohlspiegel H_2 so dreht, daß er die Strahlung nicht nach rechts, sondern nach links ablenkt (wie es Fig. 3 entspricht), so muß man die Bezeichnungen Innen- und Außenseite bei den Wellen vor dem Spiegel H_2 vertauschen* und man entnimmt dann der Figur, daß die Bedingung für die antisymmetrischen Anteile nicht mehr erfüllt ist. Es vergrößern sich dann also alle Fehler bei der

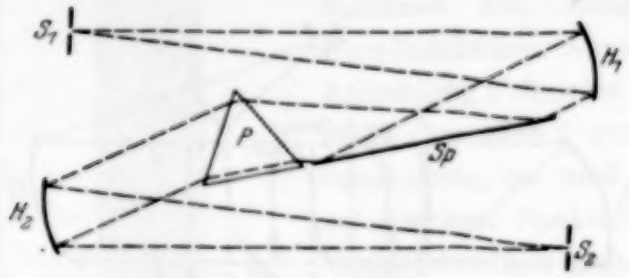


Fig. 9.

Reflexion an H_2. Deshalb gibt die Anordnung der Fig. 3 eine schlechtere Strahlenvereinigung als die Fig. 4 und deswegen sind auch die Strahlenquerschnitte bei Anordnung 4 symmetrisch, während sie bei der Anordnung 3 unsymmetrisch sind.

Die Resultate, die hier an den Anordnungen der Fig. 3 und 4 erhalten sind, lassen sich direkt auf die Anordnung der Fig. 1 und 2 übertragen, und zwar entspricht Fig. 1 mit der Autokollimation dem ungünstigen Fall der Fig. 3 und Fig. 2 der Fig. 4. Die Verwendung der Autokollimation bei schiefem Einfall auf den Hohlspiegel erscheint also ungünstig. Es ist natürlich für die vorliegenden Betrachtungen unwesentlich, ob dabei die Strahlung von einem Plangitter reflektiert wird oder von der versilberten Rückseite eines Prismas. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß auch die übliche Anordnung des Prismenhohlspiegel-Spektrometers mit Wadswortheinrichtung, wie sie in Fig. 9 skizziert ist, den ungünstigen Fall darstellt, da bei der Reflexion am Wadsworthspiegel eine Vertauschung der Innen- und Außenseite der Welle erfolgt.

* Man denke sich etwa die ganze linke Hälfte der Figur um die Verbindungslinie der Mitte von H_1 und H_2 um 180° gedreht.

Die hier photographisch festgehaltenen Erscheinungen lassen sich natürlich auch subjektiv beobachten. Statt auf der photographischen Platte kann man sie auf einem weißen Papierschirm auffangen. Man muß dann aber für eine vollständige Beseitigung alles Nebenlichtes sorgen, da man sich sonst leicht über die wahren Begrenzungen des Bildfleckes täuscht. Ebenso liegt Gefahr für eine zu günstige Beurteilung vor, wenn man das reelle Bild direkt mit dem Auge betrachtet oder nur eine schwache Lupe zu Hilfe nimmt. Bei der üblichen großen Apertur der Hohlspiegel besitzt das System Auge + Lupe meistens die kleinere Apertur, die zur Abbildung beitragenden Strahlenbündel werden dann durch die Augenpupille und nicht durch die Ränder der Hohlspiegel begrenzt. Man muß Lupen von wenigen Millimeter Brennweite nehmen, um die Erscheinungen angenähert richtig zu beobachten.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Reichstagsufer 7—8.

Messung der Elektronenaffinität des Jods.

Von **Joseph E. Mayer** in Göttingen*.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. März 1930.)

Das Gleichgewicht der thermischen Dissoziation von dampfförmigem Cs J bzw. K J in Ionen wird nach einer direkten Methode gemessen. Unter Benutzung der bekannten Werte der Dissoziationswärme in Atome und der Ionisierungsspannung des Alkaliatoms wird daraus die Elektronenaffinität des Jodatoms berechnet. Der gefundene Wert, 72,6 ± 2 kcal, stimmt mit dem aus der Bornschen Gittertheorie berechneten überein.

Der vorliegende Artikel beschreibt eine direkte experimentelle Messung der Elektronenaffinität des Jods. Dabei bedeutet Elektronenaffinität die Energie, die frei wird, wenn ein Elektron an ein Jodatom unter Bildung eines Jodions gebunden wird, wobei alle Bestandteile im Gaszustand ohne kinetische Energie betrachtet werden; d. h. sie ist die Energie ΔE der folgenden Reaktion bei 0^0 absolut:

$$J^-_{Gas} \rightarrow J_{Gas} + E^-_{Gas}.$$

Die Methode, die aus einer Diskussion der Frage zwischen Prof. Franck und Prof. Born hervorgegangen ist, besteht darin, das Gleichgewicht zwischen Alkalijodid und Alkali- und Jodionen im Gaszustand bei hoher Temperatur zu messen. Dieses Gleichgewicht wird bestimmt durch Messung des Stromes, den die Alkali- oder Jodionen mit sich führen, die aus einem Loche in der Wand des Hohlraumes, in dem das Salz sich befindet, austreten.

Aus dem Gleichgewicht berechnet man die freie Energie der Dissoziation in Ionen. Der Energieinhalt und auch die Entropie der verschiedenen Bestandteile können mit genügender Genauigkeit aus den optischen Konstanten des Salzes und den gewöhnlichen kinetisch-thermodynamischen Gleichungen berechnet werden. Aus der freien Energie, der Entropie und dem Energieinhalt berechnet man die Energie der Dissoziation des Salzes in Ionen bei 0^0 absolut. Die Energie der Dissoziation in Atome wie auch die Energie der Ionisation des Alkalis sind aus optischen Daten bekannt, und die Summe dieser zwei Energien, vermindert um die gemessene Energie der Ionendissoziation, gibt die gesuchte Energie, die Elektronenaffinität des Jods.

---

* National Research Fellow in Amerika.

Experimentelle Methode. Das Salz wird in einem Ofen erhitzt, dessen oberer und unterer Teil unabhängige Temperaturen haben. Der untere Teil, der das flüssige Salz enthält, hat eine stets niedrigere Temperatur, die den Dampfdruck des Salzes bestimmt. Das Loch, aus dem die Ionen austreten, ist in der Decke des Ofens, und die höhere Temperatur des oberen Ofenteils bestimmt das Gleichgewicht. Der Apparat ist in Fig. 1 dargestellt.

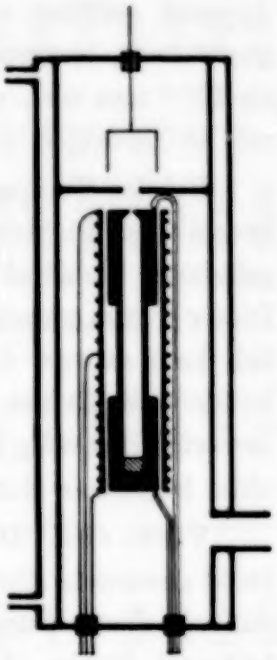


Fig. 1.

Wegen der hohen chemischen Aktivität des Jods und Alkalis wurde der Ofen aus Graphit gemacht. Er hatte im Innern die Form eines Zylinders mit einem Durchmesser von etwa 1 cm und einer Länge von etwa 12 cm. Die Wand war im mittleren Teil dünn, aber an beiden Enden etwa 5 mm dick. Die Decke des Ofens war abschraubbar und besaß ein Loch, dessen Durchmesser bei den verschiedenen Versuchen zwischen 1,6 bis 2,6 mm schwankte. Der Ofen saß in einem Quarzrohr, das mit Ni-Chromdraht umwickelt war, und zwar oben und unten mit unabhängiger Wicklung. Durch ein zweites Quarzrohr und ein Eisenrohr, die in der Figur nicht gezeichnet sind, wurde der Ofen gegen Verlust von Energie durch Strahlung geschützt. Wegen der dicken Graphitwand blieben die Temperaturen des oberen und unteren Teiles des Ofens ziemlich konstant über einer Länge von etwa 5 cm von beiden Enden; trotzdem konnte der untere Teil etwa 100° niedriger als der obere Teil gehalten werden.

Zwei Platin-Iridiumthermoelemente, deren von der Fabrik angegebene Eichkurven mit Hilfe des Schmelzpunktes von Kaliumchlorid und Kaliumdichromat nachgeprüft worden waren, dienten zur Messung der beiden Temperaturen des oberen und unteren Ofenteils.

Der Ofen befand sich in einem mit Wasser gekühlten Messinggefäß. Die Decke des Ofens saß zwischen 8 und 10 mm unter der Decke des Messinggefäßes, in die ein Loch von 5 mm Durchmesser gebohrt wurde. Die Größe dieses Loches zusammen mit der des Loches im Ofen und der Abstand zwischen beiden waren die geometrischen Daten, die nötig waren, um das Verhältnis zwischen Strom und Druck zu berechnen.

Oberhalb des Loches in dem Messinggefäß war ein Faradaykäfig, der positiv oder negativ mit 2 Volt geladen werden konnte, und der den Strom der entgegengesetzt geladenen Ionen auffing. Der Strom wurde durch

ein empfindliches Galvanometer gemessen, 1 mm der Skale entsprach $1{,}68 \cdot 10^{-11}$ Amp.

Vor dem Versuch wurde der Ofen bis etwa 100° höher geheizt, als für den Versuch selbst nötig war, und einige Stunden ausgepumpt, bis der Druck weniger als 10^{-4} mm betrug. Dann wurde der Ofen gekühlt, der Apparat geöffnet und das Salz hineingetan. Das Gefäß wurde wieder geschlossen, ausgepumpt und der Ofen geheizt, bis der Druck niedriger als 10^{-3} mm war, was nur eine halbe Stunde dauerte. Der Strom scheint bei so niedrigen Drucken ganz unabhängig vom Gasdruck zu werden.

Bei den Temperaturen der Versuche, bis ungefähr 1100° abs., trat kein Strom von Elektronen auf, obwohl zuerst von dem dann stark positiv geladenen Heizdraht ein Strom von positiven Teilchen ausgesendet wurde. Dieser Strom verschwand, wenn der Draht negativ geladen war. Gelegentlich kam es vor, daß Salzkristalle, die sich an der oberen Messingplatte kondensiert hatten, auf den Ofen zurückfielen und für kurze Zeiten einen unverhältnismäßig großen Strom ergaben. Sonst verliefen die Messungen ohne besondere Schwierigkeiten.

Versuche. Die Experimente wurden mit Cäsiumjodid und Kaliumjodid gemacht. Die Temperaturen des unteren Ofenteils waren so gewählt, daß sie einem Dampfdruck des Salzes von 0,07 bis 0,5 mm entsprachen, während die des oberen Teiles des Ofens so gewählt waren, daß die Größe der gemessenen Ströme zwischen 10^{-10} und 10^{-9} Amp. lag. Die Intensitäten des Stromes der Alkaliionen und der Jodionen sollten theoretisch zueinander im Verhältnis der inversen Wurzel des Atomgewichts stehen, was beim Experiment gewöhnlich innerhalb 10% Genauigkeit erfüllt war

Tabelle 1 zeigt die Resultate der verschiedenen Versuche.

Resultate. Der Dampfdruck des Salzes P_{MI} wird direkt berechnet aus den Daten von v. Wartenberg*. Der Druck der Ionen P_I wird aus den geometrischen Verhältnissen und dem Strom berechnet. Die Dissoziationskonstante K hängt mit der freien Energie zusammen durch die Gleichung

$$\Delta F_{T_G} + \Delta (PV)_{T_G} = RT_G \ln K_{T_G} = RT \ln \frac{P_{MI}}{P_I^2}, \qquad (1)$$

wo ΔF die Änderung der freien Energie bei der Dissoziation von 1 Mol Salz zu 1 Mol Ionen ist, wenn sich alle Stoffe im Gaszustand bei 1 Atm. Druck und der Temperatur T_G befinden; ΔPV ist die Änderung des

* H. v. Wartenberg und Ph. Albrecht, ZS. f. Elektrochem. **27** 164, 1921; H. v. Wartenberg und H. Schulz, ebenda, S. 570.

Tabelle 1.

Salz	Temperatur des oberen Ofenteils, die das Gleichgewicht bestimmt Grad absolut T_G	Temperatur des unteren Ofenteils, die den Salzdampfdruck bestimmt Grad absolut T_D	Entsprechender Druck des Salzes $P \cdot 10^4$ Atmosphären P_{MI}	Mittlerer Druck der beiden Ionen aus dem Strom gemessen $P \cdot 10^{11}$ Atmosphären P_I	Reaktionskonstante $\frac{P_{MI}}{P_I^2}$ $K \cdot 10^{-17}$	Energie der Reaktion bei 0° absolut kcal ΔE_0	Elektronenaffinität des Jods kcal	Mittlerer Wert der Elektronenaffinität
KJ . . .	1100	980	6,02	6,91	1,23	104,18	71,96	
KJ . . .	1080	963	4,32	6,71	0,95	101,49	74,65	
KJ . . .	1110	945	2,98	2,42	2,6	106,81	69,33	
KJ . . .	1112	955	3,68	2,73	2,5	106,84	69,30	
KJ . . .	1116	967	4,65	4,29	1,3	105,74	70,40	71,53
KJ . . .	1100	960	4,20	8,80	0,52	102,25	73,89	
KJ . . .	1048	920	1,80	1,88	4,9	103,00	73,14	
KJ . . .	1042	916	1,55	1,02	14,9	103,69	72,45	
KJ . . .	1040	905	1,20	0,34	100	107,46	68,68	
CsJ . . .	985	870	0,92	2,01	2,27	95,57	70,91	
CsJ . . .	980	885	1,30	1,67	4,66	94,79	71,69	
CsJ . . .	976	895	1,64	2,09	3,76	93,94	72,54	
CsJ . . .	969	890	1,48	2,19	3,08	93,26	73,22	71,71
CsJ . . .	975	890	1,48	1,76	4,77	93,84	72,64	
CsJ . . .	1025	940	4,50	4,72	2,02	97,24	69,24	

Druckvolumenprodukts in demselben Prozeß. Die Energie der Dissoziation bei der Temperatur T_G ist dann

$$\Delta E_{T_G} = \Delta F_{T_G} - T_G \Delta S_{T_G}, \tag{2}$$

und die Energie bei 0^0 abs. ist daraus zu berechnen durch

$$\Delta E_{T_0} = \Delta E_{T_G} + E_{MI}^{T_G} - E_{M^+}^{T_G} - E_{I^-}^{T_G}, \tag{3}$$

wo ΔS_{T_G} die Entropieänderung in dem oben erwähnten Prozeß und $E_{MI}^{T_G}$, $E_{M^+}^{T_G}$, $E_{I^-}^{T_G}$ die Energieinhalte der Bestandteile bei T_G Grad von 0^0 aus gerechnet sind.

Für die Entropie und den Energieinhalt des Salzes braucht man die folgenden optischen Konstanten: Das Trägheitsmoment J und den Energieabstand ε_0 zwischen zwei Schwingungszuständen. Die Entropie des Salzes wird willkürlich getrennt in die Teile, die zur kinetischen Energie, S_{KE}, zur Rotationsenergie, S_R, und zur Schwingungsenergie, S_S, gehören. Diese Anteile sind:

$$S_{KE} = R \log \frac{W^{3/2} T^{5/2} e^{5/2} (2\pi)^{3/2} k^{5/2}}{N^{3/2} h^3}$$

$$= -2{,}27 + \tfrac{3}{2} R \log W + \tfrac{5}{2} R \log T, \tag{4}$$

$$S_R = -R \left[\log \frac{kT 8\pi^2 I}{h^2} + 1 \right], \tag{5}$$

$$S_S = R \left[\log \frac{kT}{\varepsilon_0} + 1 \right], \tag{6}$$

wo T, e, k, N usw. die gewöhnliche Bedeutung haben und W das Molekulargewicht ist. Die Entropien der Ionen bestehen nur aus dem einen oben angegebenen Glied ΔS_{KE} mit dem entsprechenden Molekulargewicht. Der Energieinhalt der Ionen beträgt $^3/_2 RT$, der des Salzes $^5/_2 RT$ für kinetische Energie und Rotationsenergie und $\frac{N\varepsilon_0}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1}$ für die Schwingungsenergie. Die optischen Werte von J sind aus dem Artikel von Born und Heisenberg*, die von ε_0 von Sommermeyer** genommen und sind für

$$\mathrm{Cs\,J}, \quad J = 10{,}4 \cdot 10^{-38}, \quad \varepsilon_0 = 125\ \mathrm{cm}^{-1}$$

und für

$$\mathrm{K\,J}, \quad J = 4{,}08 \cdot 10^{-38}, \quad \varepsilon_0 = 220\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

* M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 407, 1924.
** K. Sommermeyer, ebenda **56**, 548, 1929.

Die Energie der Dissoziation in Atome ist aus der Arbeit von Sommermeyer* genommen und ist für Cs J 77 kcal und für K J 76,5 kcal. Die Ionisationsenergien der beiden Alkalien sind aus optischen Daten gut bekannt, und zwar betragen sie für Cs 89,48 kcal und für K 99,64 kcal. Man kennt dann die Energie der drei Reaktionen:

$$M I_{Gas} \rightarrow M^{+}_{Gas} + I^{-}_{Gas}, \quad 0^0\,\mathrm{K}, \quad \Delta E_{(1)}, \tag{1}$$

$$M I_{Gas} \rightarrow M_{Gas} + I_{Gas}, \quad 0^0\,\mathrm{K}, \quad \Delta E_{(2)}, \tag{2}$$

$$M_{Gas} \rightarrow M^{+}_{Gas} + E^{-}, \quad 0^0\,\mathrm{K}, \quad \Delta E_{(3)}. \tag{3}$$

Für die Reaktion (4) = Reaktionen (2) + (3) — (1)

$$I^{-}_{Gas} \rightarrow I_{Gas} + E^{-} \quad \text{gilt} \quad \Delta E_{(4)} = \Delta E_{(2)} + \Delta E_{(3)} - \Delta E_{(1)}. \tag{4}$$

Die Energie der Reaktion (4) ist die Elektronenaffinität des Jods.

Genauigkeit. Die experimentelle Methode gibt wahrscheinlich die Dissoziationsenergie in Ionen innerhalb ± 3 kcal. Die einzelnen Werte liegen fast alle innerhalb dieser Fehlergrenze.

Die Methode ist so, daß eine Ungenauigkeit von 10° in der Messung der Gleichgewichtstemperatur einen Fehler von 1 kcal, eine Ungenauigkeit von 10° in der Dampfdrucktemperatur einen Fehler von 0,5 kcal und ein Fehler von 50% in der Messung des Stromes oder, besser ausgedrückt, in der Bestimmung des Ionendrucks durch den Strom einen Fehler von 2 kcal in der Elektronenaffinität hervorruft. Dies sind wahrscheinlich die oberen Grenzen der Fehlerquellen, und das ergibt einen gesamten maxialen Fehler von 3,5 kcal. Wäre auch ein Fehler in der Berechnung des Dampfdrucks von 50% vorhanden, z. B. wegen langsamer Verdampfung des Salzes oder wegen des absorbierenden Charakters des Graphitofens, so würde die Energie nur 1 kcal kleiner sein als gerechnet. Dieses könnte vielleicht bei Cs J der Fall sein, wo wenig Salz in dem Ofen war.

Die optischen Werte der Ionisationsenergie des Alkalis sind mit praktisch absoluter Genauigkeit bekannt. Der optische Wert der Dissoziationsenergie in Atome in dem Falle des Cs J ist innerhalb 2 kcal richtig, der im Falle des K J ist eine untere Grenze und könnte um 3 kcal zu klein sein. Der Wert liegt aber nur 1 kcal unter dem besten thermodynamischen Wert, 77,6 kcal, der aus Daten in den International Critical Tables und in einer Arbeit von Rodebush und Fiock** berechnet wurde.

Wir würden daher in beiden Fällen 1 kcal zu dem gerechneten Wert hinzufügen und geben 72,6 kcal als den wahrscheinlichsten Wert der Elektronenaffinität des Jods an, der fast sicher innerhalb $\pm$ 4 kcal richtig ist.

* K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **56**, 554, 2929.

** W. H. Rodebush und E. F. Fiock, Journ. Amer. Chem. Soc **48**, 2522, 1926.

Vergleich mit früheren Werten. Der frühere theoretische Wert für die Elektronenaffinität des Jods war mit Hilfe der Gleichung für die Gitterenergie von Born* berechnet worden. Mit dieser Gleichung berechnet man die Dissoziationsenergie des Salzkristalls zu Ionen im Gaszustand. Die Energie der Dissoziation des Gasmoleküls in Ionen ist dann diese Gitterenergie vermindert um die Schmelzwärme und Verdampfungswärme des Salzes.

Die berechnete Gitterenergie kann jetzt mit der gemessenen Energie verglichen werden. Die experimentelle Gitterenergie läßt sich berechnen als Summe der Energien der folgenden Reaktionen:

1. $MI_{Kristall} \rightarrow MI_{flüssig}$ (18° C); ΔE: K J, 5,3 kcal; Cs J, 4,5 kcal,
2. $MI_{flüssig} \rightarrow MI_{Gas}$ (18° C); ΔE: K J, 37,2 kcal; Cs J, 36,0 kcal,
3. $MI_{Gas\,18°\,C} \rightarrow MI_{Gas\,0°\,K}$; ΔE: K J, − 1,5 kcal; Cs J, − 1,5 kcal,
4. $MI_{Kristall\,0°\,K} \rightarrow MI_{Kristall\,18°\,C}$; ΔE: K J, 3,0 kcal; Cs J. 3,0 kcal,
5. $MI_{Gas} \rightarrow M^{+}_{Gas} + I^{-}_{Gas}$ (0° K); ΔE: K J, 104,6 kcal; Cs J, 94,8 kcal,

so daß die Gitterenergie, also die Energie der Reaktion

$$MI_{Kristall} \rightarrow M^{+}_{Gas} + I^{-}_{Gas}\,(0°\,K)$$

$$\Delta E = \Delta E(1) + \Delta E(2) + \Delta E(3) + \Delta E(4) + \Delta E(5)$$

$$= \text{K J, 148,6 kcal; Cs J, 136,8 kcal.}$$

Die theoretischen Gitterenergien sind für K J 145 kcal, Cs J 132 kcal. Die beiden Werte stimmen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen, die für die Verdampfungswärmen ziemlich groß sind, gut überein. Die früher berechneten Werte für die Elektronenaffinität des Jods (ungefähr 79 kcal) unterscheiden sich von dem hier angegebenen Wert wesentlich mehr, weil der in die Rechnung eingehende Betrag der Dissoziationsenergie in Atome auch durch die Messungen von Sommermeyer** verbessert worden ist. Somit stehen die in dieser Arbeit experimentell ermittelten Werte in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Voraussagen der Bornschen Gittertheorie.

Diese Arbeit wurde im Zweiten Physikalischen Institut in Göttingen ausgeführt. Herrn Prof. Franck möchte ich meinen herzlichen Dank für die Anregung und freundliche Hilfe aussprechen, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Göttingen, Anfang März 1930.

---

* Max Born, Probleme der Atomdynamik. Berlin, Julius Springer, 1926. S. 150.

** K. Sommermeyer, l. c.

Das Verhalten hochangeregter Atome in elektrischen Feldern.

Von **H. Kuhn** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1930.)

Die Veränderungen, die die Absorptionsseriengrenze des Kaliums in elektrischen Feldern von 100 bis 300 Volt/cm erfährt, werden untersucht. Der gefundene Effekt, das Verschwinden der höheren Glieder, zeigt charakteristische Unterschiede zwischen π- und σ-Komponenten, die sich durch Einfluß von Richtungsquantelung und Bahnimpulsmoment deuten lassen. Im senkrecht zum Felde schwingenden Licht treten die höheren Linien der verbotenen Serie $1S - nD$ auf. Daß der Auslöschungseffekt größer ist, als man nach der Theorie erwarten mußte, wird auf die Wirkung von Ionenfeldern zurückgeführt.

Es ist mehrfach beobachtet worden, daß in Gasentladungen hoher Ionenkonzentration das kontinuierliche Wiedervereinigungsspektrum, das sich an die Seriengrenze anschließt, nach langen Wellen hin in die Serie hineinreicht. Die entsprechende Erscheinung in Absorption, das Auftreten eines kontinuierlichen Untergrundes zwischen den höheren Gliedern der Balmerserie, findet sich in Sternspektren. Eine Erklärung dieser Beobachtungen wurde von Robertson und Dewey* gegeben: Die durch die Ionen erzeugten Felder lassen sich in erster Näherung durch ein homogenes Feld der mittleren Größe F ersetzen. Jenseits des Abstandes r_0 vom Atomkern, in dem das äußere Feld das Kernfeld e/r^2 gerade kompensiert, d. h. für $r > \sqrt{\frac{e}{F}}$, ist keine stabile Quantenbahn mehr möglich, die höheren Serienglieder müssen sich in ein Kontinuum verwandeln. Robertson und Dewey berechnen nach der klassischen Mechanik für das Wasserstoffatom den Energiebereich, in dem stationäre Bahnen des Elektrons in diesem Potentialfelde $V = -1/r - F \cdot r$ bestehen können. Infolge der Wasserstoffentartung ist das Ergebnis etwas kompliziert, da das Impulsmoment die Stabilität beeinflußt: In einem gewissen Energiebereich sind sowohl periodische wie aperiodische Bahnen möglich, d. h. die Linien brechen an einer Stelle nahe der Seriengrenze ab, während das Kontinuum sich von der Seriengrenze aus nach langen Wellenlängen hin den Linien überlagert und bis zu der Stelle mit dem Frequenzabstand $2e \cdot \sqrt{e \cdot F}$ ($= J$ in Fig. 3) von der normalen Seriengrenze reicht. Diese letztere Aussage stimmt

* H. P. Robertson und Jane M. Dewey, Phys. Rev. **31**, 973, 1928.

der Größenordnung nach, wie Robertson und Dewey gezeigt haben*, mit der Erfahrung überein**.

Im folgenden sollen Versuche über die elektrische Beeinflussung der Absorptionsseriengrenze des Kaliums beschrieben werden***, die in zweierlei Hinsicht weiter führen: Erstens sind die Potentialverhältnisse besser bekannt, da das Feld durch die Spannung an einem Plattenkondensator erzeugt wird, zweitens wird durch den Fortfall der Wasserstoffentartung das Problem theoretisch besser übersehbar. Daher konnte auch statt der Verschiebung des Kontinuums die viel schärfer definierte Stelle des Abreißens des diskreten Spektrums beobachtet werden. Natürlich muß auch hier an Stelle der verschwundenen Linien ein Kontinuum auftreten, das nur infolge der Verteilung der Absorptionsintensität auf einen größeren Spektralbereich nicht zur Beobachtung kommt. Der Kürze halber wird im folgenden die Erscheinung einfach als Verschwinden oder Auslöschung bezeichnet. Die Beobachtung des Kontinuums selbst wird dadurch verhindert, daß bei höheren Dampfdrucken zwischen den Linien eine starke, kontinuierliche Absorption auftritt, die offenbar dem Molekül zuzuschreiben ist.

Versuchsanordnung. Zur Erzeugung des kontinuierlichen Spektrums diente eine Wolframbogenlampe mit aufgeschmolzenem Quarzfenster, bei den letzten Versuchen ein Wasserstoffentladungsrohr in der von Bay und Steiner**** angegebenen Form, dessen Intensität schon bei 3000 Å der der Wolframbogenlampe überlegen ist. Das Absorptionsgefäß bestand aus einem Eisenrohr, dessen Enden durch aufgekittete Messingplatten und Quarzfenster verschlossen waren. Das Rohr wurde in der Mitte durch einen elektrischen Ofen geheizt und an den Enden durch Wasser gekühlt. Im Innern befand sich der Kondensator, aus zwei Eisenplatten von 35 cm Länge und 3,5 cm Breite bestehend, die in einem Abstand von 5 bis 10 mm parallel übereinander angebracht wurden. Die obere Platte war gegen die untere durch vier Quarzröhrchen isoliert, die sich im kalten, also kaliumfreien Teile des Rohres befanden. Die Spannung wurde durch einen Draht von außen zugeführt und mit einem Fadenelektrometer gemessen. Vor jeder Versuchsreihe wurden einige Stangen von vakuumgeschmolzenem

* l. c. sowie Jane M. Dewey, Phys. Rev. **35**, 155, 1930.

** Die Berechtigung eines quantitativen Vergleichs der Theorie mit den Sternspektren erscheint zweifelhaft, da auch tiefere Schichten der Sternatmosphäre mit höheren Dichten zur Beobachtung kommen.

*** Die Versuche sind schon vor Erscheinen der Arbeit von H. P. Robertson und Jane M. Dewey begonnen worden.

**** J. Bay und W. Steiner, ZS. f. Phys. **45**, 337, 1927.

Kalium in den mittleren Teil des Rohres gebracht, das Rohr geschlossen, evakuiert und mit Stickstoff oder Wasserstoff von 20 bis 60 cm Druck gefüllt. Nachdem der Ofen angeheizt und der Dampfdruck hinreichend hoch und konstant geworden war, wurden die Belichtungen ausgeführt. Als Spektrograph diente ein Quarzprismenapparat von Fuess, der nach Einbau eines zweiten Cornuprismas eine Dispersion von 10 Å/mm bei 2800 Å hatte. In das Kollimatorrohr wurde eine planparallele Kalkspatplatte so eingesetzt, daß auf der photographischen Platte zwei genau übereinanderliegende Spektren erhalten wurden, von denen das eine vertikal, das andere horizontal polarisiert war. Auf diese Weise war es möglich, gleichzeitig, also bei exakt gleichen Versuchsbedingungen, das π- und das σ-Spektrum (elektrischer Vektor $\parallel$ bzw. $\perp$ zum Felde) aufzunehmen.

Die Potentialverhältnisse. Bei der Temperatur, die erforderlich ist, um den nötigen Dampfdruck von Kalium herzustellen (etwa 700°), zeigen die mit einer Kaliumschicht bedeckten Eisenplatten eine merkliche Elektronenemission. Bei Einschalten der Spannung fließt ein Strom, der je nach Temperatur und Druck einige zehntel Milliampere bis einige Milliampere beträgt. Die Stromstärke nähert sich mit wachsender Spannung einem Sättigungswert, um erst bei noch höheren Spannungen schroff anzusteigen. Die Versuche wurden unterhalb dieser kritischen Spannung, also unterhalb des eigentlichen Bereiches der Stoßionisation, ausgeführt. Trotzdem mußte sichergestellt werden, daß der gesuchte Effekt der Auslöschung der hohen Serienglieder nicht durch die Vermehrung der Ionenzahl infolge des Einschaltens der Spannung verursacht wird. Es wurden daher Aufnahmen nach Überschreiten der Durchschlagsspannung gemacht, also mit hoher Stromstärke und niedriger Spannung. Wäre der Effekt durch Ionenfelder verursacht, dann müßte er hier besonders stark auftreten. Tatsächlich zeigte die Aufnahme keine merkliche Auslöschung der Linien, überhaupt machte sich bei keinem der mit sehr verschiedenen Stromstärken ausgeführten Versuche ein Einfluß der Stromstärke geltend. Völlig ausgeschlossen wird die Möglichkeit, das Verschwinden der Linien durch die Wirkung von Ionen allein zu erklären, durch das Ergebnis, daß π- und σ-Komponenten ganz verschieden stark ausgelöscht werden. Auf die Frage, ob die Ionenfelder zu der Wirkung des äußeren Feldes noch einen merklichen Beitrag liefern, wird weiter unten eingegangen. Der erwähnte Versuch entscheidet noch nicht dagegen, da er nur beweist, daß die Ionen allein keine Auslöschung geben, die weiter als 100 cm^{-1} von der Seriengrenze reicht. Eine schärfere Aussage läßt die begrenzte Auflösung des Spektrographen nicht zu.

Um quantitativ verwertbare Resultate zu erhalten, mußte festgestellt werden, ob der Potentialverlauf zwischen den Platten merklich durch Raumladungen verzerrt ist. Es wurde daher durch Blenden, die im Innern des Rohres nahe an den Enden angebracht wurden, die eine Hälfte des Versuchsraumes abgeblendet, so daß durch Umpolen der Spannung Aufnahmen einmal durch die kathodische, dann durch die anodische Hälfte des Kondensatorraumes gemacht werden konnten. Alle Beobachtungsserien wurden dann in der Weise ausgeführt, daß zuerst eine Belichtung ohne Feld, darauf zwei Belichtungen mit verschiedenen Feldrichtungen vorgenommen wurden. Derartige Serien wurden in großer Zahl und mit verschiedenen Spannungen und Drucken, mit Wasserstoff- sowie mit Stickstoffzusatz aufgenommen. Stets zeigte die anodische Hälfte einen um sehr wenig größeren Auslöschungseffekt. Der Potentialverlauf ist also durch

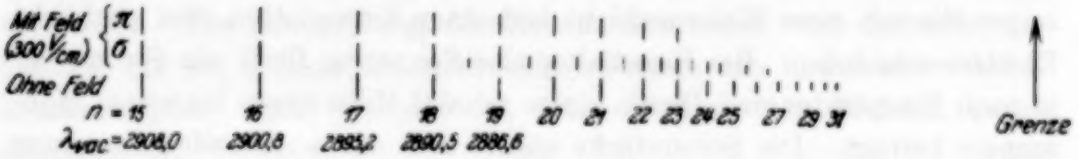


Fig. 1.

Überwiegen von negativer Raumladung etwas verzerrt, doch ist die Verschiedenheit so geringfügig, daß sie für die folgende Diskussion des Effektes vernachlässigt werden kann.

Ergebnisse. Die Dispersion des Spektrographen gestattet es, die Linien der Absorptionsserie bis $n = 35$ aufzulösen, bei höheren Drucken des Zusatzgases wenigstens noch bis $n = 30$ (unter n soll stets die wahre Hauptquantenzahl verstanden werden). Im folgenden sind die Veränderungen zu beschreiben, die das Spektrum beim Einschalten des elektrischen Feldes erfährt. Da bei einer Reproduktion der Aufnahmen zu viele Einzelheiten verlorengehen würden, sind in Fig. 1 die Ergebnisse einer Plattenausmessung graphisch dargestellt. Die Abszissen sind Längeneinheiten auf der Platte. Nicht quantitativ sind hingegen die Längen der Striche gemeint, sie sollen nur ein grobes Maß für die Deutlichkeit der Linien geben. In dem π-Spektrum brechen die Linien von einer bestimmten Gliedzahl an ziemlich plötzlich ab, ohne vorher irgendeine merkliche Verschiebung oder Verbreiterung zu zeigen. Die Stelle des Abreißens ist auf etwa ein Glied genau anzugeben, mit abnehmender Feldstärke rückt sie systematisch nach höheren Gliedzahlen hin und wird etwas weniger genau angebbar. Die folgende Kurve (Fig. 2) gibt den Verlauf wieder. Als Abszisse ist die

Feldstärke, als Ordinate der Frequenzabstand der letzten beobachtbaren Linie von der Seriengrenze aufgetragen.

Ein völlig anderes Verhalten zeigt das σ-Spektrum: Hier treten kurz vor der Stelle, an der das π-Spektrum abreißt, genau in der Mitte zwischen den Linien der Hauptserie neue Linien auf, die schnell die gleiche Intensität wie jene erreichen. Auf diese Weise zeigt ein Teil des σ-Spektrums eine doppelt so dichte Linienfolge wie das ungestörte Spektrum, bis dann, weiter nach kurzen Wellen fortschreitend, die Linien der Hauptserie verschwinden, so daß nur noch die neue Serie übrigbleibt. Auch sie ist jedoch nicht ganz so weit sichtbar wie die Hauptserie des ungestörten Spektrums.

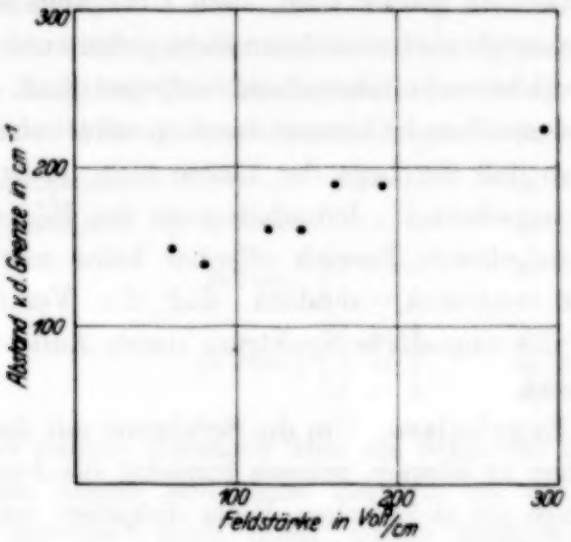


Fig. 2.

Bei schwächerem Felde spielt sich derselbe Vorgang, nur etwas nach höheren Gliednummern verschoben, ab. Ob das Verschwinden der Hauptserienglieder im σ-Spektrum später erfolgt als im π-Spektrum, läßt sich noch nicht sicher angeben, da man sich infolge der erwähnten größeren Liniendichte an der Grenze der durch Dispersion und Plattenkorn gegebenen Auflösung befindet.

Was zunächst das Auftreten der neuen Linien betrifft, so liegt die Vermutung nahe, daß es sich um die verbotenen Übergänge $1S - nD$ handelt, von denen man weiß, daß wenigstens die niederen Glieder auch ohne äußeres Feld eine merkliche Übergangswahrscheinlichkeit haben*. Die spektrale Lage der Linien bestätigt diese Vermutung: Da die Differenz zwischen der Rydbergkorrektion für die P-Terme und der für die D-Terme

* W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **57**, 387, 1929; siehe dort auch weitere Literatur.

nahezu 1,5 ist, müssen die höheren D-Terme, da die Ritzkorrektion für große n zu vernachlässigen ist, gerade in der Mitte zwischen den P-Termen liegen. Das gleiche trifft allerdings zufällig für die S-Terme zu, doch kommen $S-S$-Übergänge aus Gründen, die im folgenden angegeben werden, im σ-Spektrum nicht in Frage. Alle anderen Kombinationen ($S-F$, $S-G$ usw.) sind durch die spektrale Lage ausgeschlossen, da für sie die Differenz der Rydbergkorrektion von der der P-Terme etwa 1,7 ist, so daß die Linien nicht symmetrisch zu den Hauptserienlinien liegen würden. Die zuerst auftretenden Linien sind also die Übergänge $1S-nD$. Ob weiter nach kurzen Wellen hin, d. h. in dem Gebiet, in dem das äußere Feld relativ zum Kernfeld größer wird, auch Übergänge zu Termen mit noch größerem Bahnimpuls auftreten, kann nicht sicher entschieden werden, da dort die Linien nicht mehr hinreichend aufgelöst sind. Auch muß in diesem Gebiet schon mit Verschiebungen durch quadratischen Starkeffekt* gerechnet werden, so daß die Lage der Linien nicht mehr sicher für die Serienzugehörigkeit entscheidet. Jedenfalls zeigt das Bild der Fig. 1, daß in dem noch gut aufgelösten Bereich offenbar keine merklichen Starkeffektverschiebungen eintreten, sondern daß die Veränderungen des σ-Spektrums gegen das ungestörte Spektrum durch Auftreten verbotener Linien verursacht sind.

Deutung der Ergebnisse. Um die Erfahrung mit der theoretischen Erwartung vergleichen zu können, müssen zunächst die Auswahlregeln für die Quantenübergänge im elektrischen Felde diskutiert werden. Da die Kopplungskräfte zwischen Spin und Bahnimpuls mit wachsender Hauptquantenzahl schnell abnehmen, wird im Endzustand der Absorption der Bahnimpuls l unabhängig vom Spinimpuls s um die Feldrichtung präzessieren. Da s keine Wechselwirkung mit dem elektrischen Felde haben kann und nach dem Korrespondenzprinzip auch die Ausstrahlung nicht unmittelbar beeinflußt (es stellt keine Bewegung von elektrischer Ladung dar), werden wir berechtigt sein, sowohl für Frequenz wie für Polarisation der Strahlung den Spin unberücksichtigt zu lassen und wie im Falle des Paschen-Back-Effekts nur die Quantenzahlen n, l, m (bzw. m_l) zu beachten. Diese Annahmen sind in Einklang mit den Schlüssen, die Foster und Rowles** aus ihren Beobachtungen des Starkeffekts ziehen. Besonders einfach liegen die Verhältnisse in dem hier betrachteten Falle der Alkalien, weil im Anfangszustand $l = 0$ ist, so daß offenbar eine Richtungs-

* Vgl. dazu R. Ladenburg, Phys. ZS. **30**, 369, 1929, wo sich auch weitere Literatur findet.

** I. S. Foster und W. Rowles, Proc. Roy. Soc. London **123**, 80, 1929.

quantelung des Spins auch im unteren Zustande nicht angenommen werden kann. Da das äußere Feld im Vergleich zum Felde des Atomrumpfes um so größer wird, je weiter wir nach höheren Hauptquantenzahlen fortschreiten, werden wir nach der Seriengrenze hin eine immer weitergehende Durchbrechung der Auswahlregel für l erwarten müssen, wir werden also mit dem sukzessiven Auftreten der Linien $1S - nD$, $1S - nF$ usf. zu rechnen haben. Der Übergang $1S - nS$ könnte (siehe weiter unten) wegen der oben gemachten Annahme, daß für die Ausstrahlung nur der Bahnimpuls maßgebend ist, nur eine π-Komponente liefern. Wahrscheinlich ist er aus diesem Grunde überhaupt sehr schwach, da er den Summenregeln widersprechen würde.

Nach den Auswahlregeln für m, die in beliebig starken Feldern gelten, können wir die Richtung des Bahnimpulsmomentes für jede Polarisationsrichtung angeben. Wir finden folgende Möglichkeiten:

Im Anfangszustand	$l = 0$		$m = 0$	—
Im Endzustand . . . S-Term:	$l = 0$		$m = 0$	π
P-Term:	$l = 1$		$m = 0$	π
	$l = 1$		$m = 1$	σ
D-Term:	$l = 2$		$m = 0$	π
	$l = 2$		$m = 1$	σ
	$l = 2$		$m = 2$	—

Quantitativ exakte Aussagen über die Stabilität dieser verschiedenen Quantenzustände lassen sich nicht machen, da die bisherigen wellenmechanischen Ansätze* noch nicht direkt praktisch anwendbar sind. Wir werden aber erwarten können, daß die groben Züge der Erscheinungen durch die alte Bohrsche Quantentheorie wiedergegeben werden können, sofern wir von ihr nur Aussagen über Größen entnehmen, die auch in der Wellenmechanik einen Sinn behalten, wie Energie, Impuls, mittlerer Kernabstand und Bahnebene des Elektrons. In Fig. 3 sind als gestrichelte Kurven der Potentialverlauf $-e/r$ des Rumpfes und der des Überlagerten äußeren Feldes $-F \cdot r$ aufgetragen, als ausgezogene Kurve das resultierende Gesamtpotential $V = -e/r - F \cdot r$. Es entsteht ein Potentialmaximum in der Entfernung $J = -2e\sqrt{e \cdot F}$ von dem Ionisierungspotential. Bei vorgegebenem Impulsmoment und vorgegebener Energie kann sich das Elektron nur bis zu einem bestimmten Abstand vom Rumpfe entfernen, der gleich der Apheldistanz der zugehörigen Keplerellipse ist. Je kleiner bei gleicher Energie das Impulsmoment ist, desto vollständiger

* J. Kudar, ZS. f. Phys. **57**, 705, 1929, wo sich auch die hier benutzte graphische Darstellung des Potentialverlaufs findet.

kann die Gesamtenergie in potentielle Energie umgesetzt werden, ein desto größerer Kernabstand wird möglich. Im Grenzfall einer Pendelbahn in Richtung der z-Achse sind daher keine größeren Werte der Gesamtenergie möglich, als potentielle Energie aufgenommen werden kann, d. h. in der Entfernung $J = -2e\sqrt{eF}$ von der Grenze, entsprechend einem Kernabstand r_0, muß die Termserie abbrechen. Gehen wir zu einer Ellipsenbahn mit dem Impuls l über, deren Ebene durch die Feldachse geht, also mit $m = 0$, so hat eine solche Bahn mit dem Aphel r_0 außer der potentiellen Energie J noch die kinetische Energie $T = J \cdot \frac{l^2}{16} \cdot \left(\frac{J}{R}\right)$, worin R die Rydbergfrequenz ist. Die Stelle des Aufhörens des diskreten Spektrums rückt also um den Betrag T näher an die Seriengrenze heran. Diese Größe ist in dem hier betrachteten Falle ($J \ll R$) sehr klein gegen J. Wir sollten

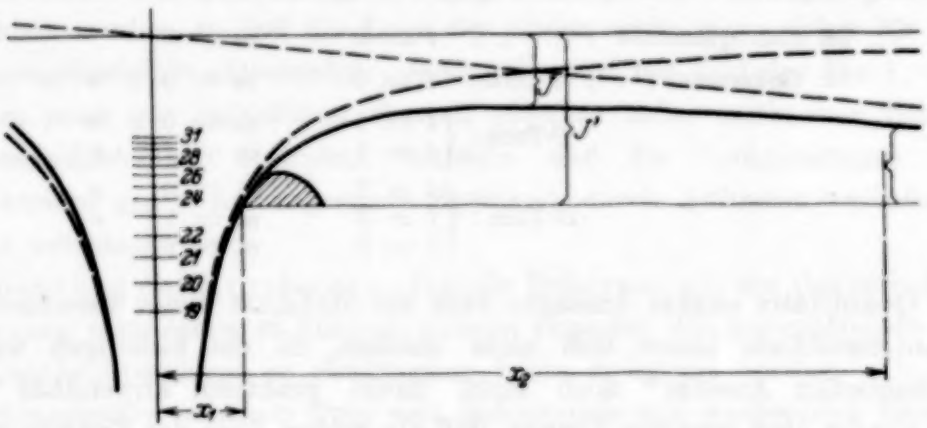


Fig. 3.

erwarten, daß für $m = 0$, d. h. für die π-Komponenten, die $S - S$-, $S - P$-, $S - D$-Linien fast an der gleichen Stelle abreißen, und zwar in der Entfernung J von der Grenze.

Bei den Endzuständen der σ-Komponenten ($m = 1$) liegt dagegen die Bahnebene nicht in Richtung der Feldachse, sondern bildet mit ihr bei den P-Termen einen Winkel von 90°, bei den D-Termen von 30°, das Aphel liegt an einer Stelle höheren Potentials. Wir erwarten daher:

1. daß allgemein die σ-Komponenten weiter nach kurzen Wellen hin sichtbar sind als die π-Komponenten,

2. im besonderen, daß die $1S - nP$-Serie im σ-Spektrum weiter reicht als im π-Spektrum,

3. daß ebenfalls die $1S - nD$-Serie im σ-Spektrum weiter reicht als im π-Spektrum,

4. daß die $1S - nS$-Linien im σ-Spektrum sicher nicht, im π-Spektrum wahrscheinlich nicht, auftreten.

Die allgemeine Erwartung 1 wird durch die Beobachtung deutlich bestätigt. Dasselbe gilt für 3: Da die verbotenen Linien $1S - nD$ überhaupt erst im starken Felde auftreten, äußert sich das darin, daß sie im π-Spektrum gar nicht beobachtbar sind, während sie im σ-Spektrum sehr deutlich erscheinen. Ebenso stimmt 4 mit der Erfahrung überein. Das Nichtvorhandensein von $1S - nS$-Linien im σ-Spektrum ist allerdings nicht nachweisbar, da sie mit den $1S - nD$-Linien zusammenfallen würden. Die Erscheinung 2 scheint vorhanden zu sein, konnte aber bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, da die verschiedene Liniendichte (siehe oben) an der kritischen Stelle der beiden Spektren einen Vergleich erschwert.

Überraschend ist wohl, daß im σ-Spektrum die $S - D$-Linien weiter reichen als die $S - P$-Linien, daß der Einfluß der Erhöhung des Gesamtimpulses größer ist als der der Richtungsquantelung. Nach der vorangehenden Überlegung für die π-Komponente würde man das nicht erwarten. Offenbar versagt hier die zu grobe Vorstellung, die ja die Veränderung der Bahnen durch das Feld (quadratischen Starkeffekt) nicht berücksichtigt.

Für einen quantitativen Vergleich mit der Theorie ist offenbar am günstigsten die Stelle des Abreißens im π-Spektrum, da hier die Voraussetzungen unserer Vorstellungen nur ganz allgemeiner Art sind. Die wellenmechanische Beschreibung der Elektronendichte weicht ja besonders für große n-Werte nur wenig von der ab, die man bei Mittelung der Keplerbahn über die Periode der Periheldrehung erhält. Die Größenordnung der Abweichung gegen die klassische Mechanik, das frühere Abreißen bzw. Unscharfwerden der Linien, sollte sich durch die Anwendung der von Oppenheimer* gegebenen wellenmechanischen Störungstheorie als Ionisierungswahrscheinlichkeit im elektrischen Felde berechnen lassen. In Fig. 3 sind die Energieniveaus der höheren Terme in ungefähr richtigem Maßstab relativ zu dem Potentialverlauf für ein Feld von 300 Volt/cm (= 1 elst. Einh.), entsprechend den besprochenen Versuchen, dargestellt. Die Stelle des Abreißens ($n = 23$ bis $n = 24$) ist durch einen wagerechten Strich gekennzeichnet. Sie liegt, wie man sieht, nicht um J, sondern um $J' \approx 2J$ von der Grenze entfernt. Diese starke Abweichung, die weit außerhalb der Beobachtungsfehler liegt, durch die quantenmechanische

* J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **13**, 66, 1928.

Ionisierungswahrscheinlichkeit eines stationären Zustandes zu deuten, erweist sich als unmöglich. Denn diese Wahrscheinlichkeit nimmt exponentiell mit der Größe

$$\frac{4\pi\sqrt{2m}}{h}\cdot\int_{x_1}^{x_2}(V-J)^{1/2}\,dx \approx \frac{2\pi\sqrt{2m}}{h}(J'-J)^{1/2}(x_2-x_1)$$

ab*. Wir erhalten ein ungefähres Maß dafür durch die Größe der von der Geraden $V = J'$ abgeschnittenen Kurvenfläche. Erst wenn diese Fläche von der Größenordnung $\frac{h(J'-J)^{1/2}}{4\pi\sqrt{2m}}$ ist oder kleiner, wird der Effekt merklich. Die schraffierte Fläche gibt diese Größenordnung an. (Genau würde die Flächenabhängigkeit nur gelten, wenn $V^{1/2}$ statt V als Ordinate aufgetragen wäre. Dann beginnt der Effekt, wenn die Fläche von der gleichen Größenordnung wird wie die von zwei benachbarten Elektronenniveaus und den beiden Ästen der Potentialkurve begrenzte Fläche.)

Danach muß man annehmen, daß noch äußere Einflüsse vorhanden sind, die sich der Wirkung des Feldes überlagern und noch Atome mit der Energie $-J'$ durch Herabsetzen des Potentialwalles $J'-J$ zur Ionisierung bringen. Als solche Störungen können Stöße der Nachbaratome nicht in Frage kommen. Denn unter ganz ähnlichen Bedingungen konnten Wood und Fortrat** die Natriumhauptserie bis 30 cm^{-1} an die Grenze heran verfolgen***. Der Einfluß der Raumladungsverzerrung des Gesamtfeldes ist, wie durch die oben beschriebene Blendenanordnung mit Sicherheit nachgewiesen ist, nicht dafür verantwortlich zu machen. Als einzige Möglichkeit bleibt schließlich das durch Ionen und Elektronen erzeugte inhomogene Feld. Schätzt man aus der Stromstärke und der Diffusionsgeschwindigkeit der Elektronen ihre räumliche Dichte ab, so erhält man einen unmöglich hohen Wert für die Raumladung. Sie muß also zum weitaus größten Teile durch Ionen kompensiert sein. Die Größenordnung des mittleren Ionenabstandes, die sich so ergibt, ist mit den Radien der hochangeregten Atome vergleichbar. Wir müssen also annehmen, daß sich die Wirkung der Ionenfelder der des homogenen Feldes überlagert. Auf das Vorliegen einer solchen additiven Störung weist auch der Verlauf

---

* R. H. Fowler und L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London **119**, 173, 1928.

** R. W. Wood und R. Fortrat, Astrophys. Journ. **43**, 73, 1916.

*** Vgl. dazu J. Franck, ZS. f. Phys. **1**, 2, 1920.

der Kurve in Fig. 2 hin, die offenbar nicht durch den Nullpunkt geht. Wäre das Abreißen der Linien allein durch Einfluß eines homogenen Feldes hervorgerufen, dann sollten auch vorher systematische Linienverschiebungen von merklicher Größe beobachtbar sein.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Versuche den qualitativen Charakter der Erscheinung gut zeigen, einmal das Instabilwerden der angeregten Atome im Felde überhaupt, und weiterhin den Einfluß der Richtungsquantelung und des Impulsmomentes. Die Untersuchung soll nach zwei Richtungen weitergeführt werden: Die gleiche Erscheinung soll im Natriumdampf studiert werden, da hier die experimentellen Bedingungen in verschiedener Hinsicht günstiger liegen, vor allem wegen der größeren Dispersion des Quarzes in dem betreffenden Gebiet, aber auch wegen der bei Natrium anscheinend geringeren Intensität des Molekülkontinuums. Ob die Resultate in quantitativer Hinsicht so weit verbessert werden können, daß der Unterschied in der Aussage der Quantenmechanik gegen die der klassischen Mechanik experimentell bestätigt werden kann, erscheint zweifelhaft, da noch nicht abzusehen ist, wieweit sich die Störung durch Ionenfelder herabmindern läßt.

Ferner soll versucht werden, nach der gleichen Methode Lithium zu untersuchen, das wegen des geringeren Termdefekts meßbare Starkeffektverschiebungen zeigen müßte.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, März 1930.

Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und verschiedenen Substanzen. — Einfluß der Filterung der Bremsstrahlung. — Absorptionskoeffizienten von flüssigen Fettsäuren*.

Von **Jean Thibaud** und **Jean J. Trillat** in Paris.

Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1930.)

1. Es wird gezeigt, daß, wenn man die Streudiagramme von Röntgenstrahlen in einer organischen Substanz durch eine Dicke von mehreren Millimetern hindurch aufnimmt, ohne die charakteristische Strahlung der Antikathode von der Bremsstrahlung zu trennen, außer dem Hauptring A, der für den Molekülbau der Substanz charakteristisch ist, ein sekundärer Ring B erscheint, der als Beugungseffekt des kontinuierlichen Untergrundes erklärt werden kann. Mit einer Kupferantikathode und flüssigen Fettsäuren erscheint der sekundäre Ring bei Dicken über 2 mm, und seine Intensität nimmt mit der durchstrahlten Schichtdicke zu, während die des Ringes A abnimmt; bei konstanter Dicke und verschiedenen Anregungsspannungen verschiebt sich der sekundäre Ring: er ist diffus und von kleinem Durchmesser unterhalb 40 kV; dagegen schmal und größer unterhalb 15 kV. Benutzt man eine Molybdänantikathode, so fallen die Ringe A und B zusammen. — 2. Diese Erscheinung ist allgemein: Sie ist ebenso wie bei Flüssigkeiten (flüssigen Fettsäuren, Alkoholen, Triglyceriden, Kohlenwasserstoffen, Glycerin, Benzin, Wasser) auch bei festen Stoffen (Palmitin- oder Stearinsäure, Cellulose, Kautschuk) beobachtet worden. — 3. Für zwei monochromatische Strahlungen sind Messungen des Absorptionskoeffizienten der flüssigen Fettsäuren angestellt worden (μ_1 für die K_α-Strahlung des Molybdäns, μ_2 für die K_α-Strahlung des Kupfers) und haben die folgenden Werte ergeben: Essigsäure: $\mu_1 = 0{,}73$, $\mu_2 = 7{,}9$. Heptylsäure: $\mu_1 = 0{,}65$. Nonylsäure: $\mu_1 = 0{,}5$, $\mu_2 = 4{,}5$. Geschmolzene Stearinsäure: $\mu_1 = 0{,}5$, $\mu_2 = 3{,}72$. Dieselben Absorptionskoeffizienten berechnen sich aus den Koeffizienten der Elemente H, C, O. Die Regel von der Additivität der atomaren Absorptionskoeffizienten bestätigt sich gut. — 4. Aufnahme der spektralen Energiekurven einer Kupferröhre unter verschiedenen Spannungen. Spektrale Verteilung der durch eine Substanzschicht von gegebener Dicke hindurchgegangenen Bremsstrahlung. Feststellung des Ursprungs des sekundären Ringes B. — 5. Wichtigkeit dieser Erscheinung für die Deutung von Röntgenogrammen vom Standpunkt der Strukturanalyse. Vorsichtsmaßregeln.

Die diskontinuierliche Verteilung der Materie in einer Flüssigkeit verursacht charakteristische Streueffekte der Röntgenstrahlen (Auftreten von „Höfen“ auf photographischen Platten**). Insbesondere verursacht der „Elementarabstand“, der dem mittleren Abstand der Moleküle entspricht, die als Streuzentren aufgefaßt werden, einen sehr wichtigen Hof, den wir

* C. R. **189**, 751 und 907, 1929.

** A. Debierne, C. R. **173**, 140, 1921; W. H. Keesom und J. de Smedt, Proc. Amsterdam **25**, 188, 1922.

Hauptring nennen werden. Es können ebenso noch weitere Höfe erscheinen, die von der innermolekularen Struktur* selbst oder von der Anordnung der Moleküle untereinander (Assoziationsbestreben) herrühren. Wir werden nun zeigen, daß man unter gewissen Bedingungen außer dem Hauptring einen anderen Ring (den wir den sekundären nennen werden) beobachten kann, den man sich hüten muß, als Anzeichen eines neuen Strukturelements der untersuchten Molekeln zu deuten.

Da die Streueffekte von Röntgenstrahlen in amorphen oder undeutlich kristallisierten Stoffen schwach sind, untersucht man diese Körper häufig in ziemlicher Dicke (über ein Millimeter). Es entsteht dann durch Absorption der Röntgenstrahlen in der Substanz ein selektiver Filterungseffekt, der die kürzesten Wellenlängen zu bevorzugen strebt. Allgemein erscheint bei der Untersuchung einer festen oder flüssigen Substanz in dicker Schicht (über 1 bis 2 mm für die gesättigten flüssigen Fettsäuren) ein sekundärer Ring aus dem kontinuierlichen Grund, wenn man nicht Vorsorge getroffen hat, die charakteristische Strahlung der Antikathode von der von ihr ausgesandten Bremsstrahlung zu trennen. Sein Erscheinen kann zu nennenswerten Fehlern in der Deutung der Molekülstrukturen führen.

I. Auftreten eines sekundären Ringes auf Röntgendiagrammen.

1. Streuung in flüssigen Fettsäuren.

Wir werden sehen, daß der sekundäre Ring sehr allgemein auftritt. Da aber unsere Untersuchung sich besonders auf die gesättigten Fettsäuren im flüssigen Zustande erstreckt hat: Essig-, Butter-, Valerian-, Heptyl-, Nonyl-, Caprin-, Myristin-, Palmitin- (geschmolzen) und Stearinsäure (geschmolzen), wollen wir zuerst diese Gruppe besprechen.

Die Flüssigkeit befindet sich in kleinen Trögen, die meistens aus Hartgummi sind, durch dünne parallele Zellophanblättchen begrenzt werden und deren Dicke sorgfältig bestimmt wird. Der Trog wird in der Mitte von einem kreisförmigen Röntgenstrahlbündel von 1 mm Durchmesser durchsetzt. Der leere Trog gibt bei 20stündiger Belichtung keinen nennenswerten Streueffekt der Zellophanhäutchen. Die Strahlung kommt direkt von der Antikathode, ohne daß irgendwie Vorsorge zur Abtrennung ihrer kontinuierlichen Strahlung getroffen wäre. Die Röhre liegt an einem

* J. Prins, Nature, 15. Juni 1929; G. W. Stewart, E. W. Skinner und R. M. Morrow, Phys. Rev. **29**, 919, 1927; **31**, 1 und 10, 1928; **32**, 158, 1929; P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys., 15. Oktober 1928, 15. Dezember 1928, 15. Februar 1929, 1. Mai 1929; C. M. Sogani, ebenda **1**, 357, 1927; J. R. Katz, ZS. f. angew. Chem. **13**, 329, 1928.

konstante Spannung liefernden Transformator (Gaiffe, Gallot und Pilon, Type Σ); die Spannung wird durch ein elektrostatisches Voltmeter von Abraham und Villard gemessen.

a) Einfluß der Dicke. Antikathode: Kupfer, konstante Spannung von 17500 Volt, 10 mA. Beträgt die Dicke der flüssigen Säure weniger als 1,5 mm, so beobachtet man nur einen einzigen Ring, den Hauptring A, der der selektiven Reflexion der Kupfer-K_α-Strahlung ($\lambda = 1{,}539$ Å) an Streuzentren entspricht, die den Abstand $D = 4{,}5$ Å voneinander haben (vgl. Fig. 1).

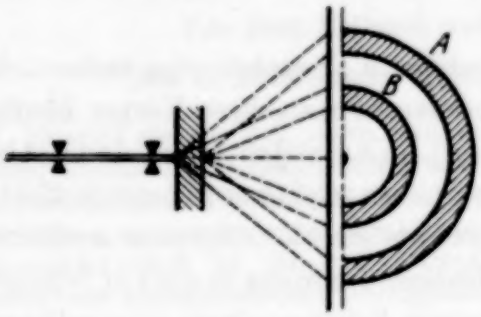


Fig. 1.

Bei wachsender Dicke (3 mm) nimmt die Intensität des Hauptringes A etwas zu, es erscheint aber ein zweiter Ring B, sehr deutlich und von geringerem Durchmesser (Fig. 1 und 6; vgl. auch Fig. 13 und 14, die sich auf Decylalkohol beziehen). Steigert man die Dicke der Flüssigkeit weiter (4, 6, 8, 11 mm), so nimmt die Intensität des sekundären Ringes gleichmäßig zu, während die des

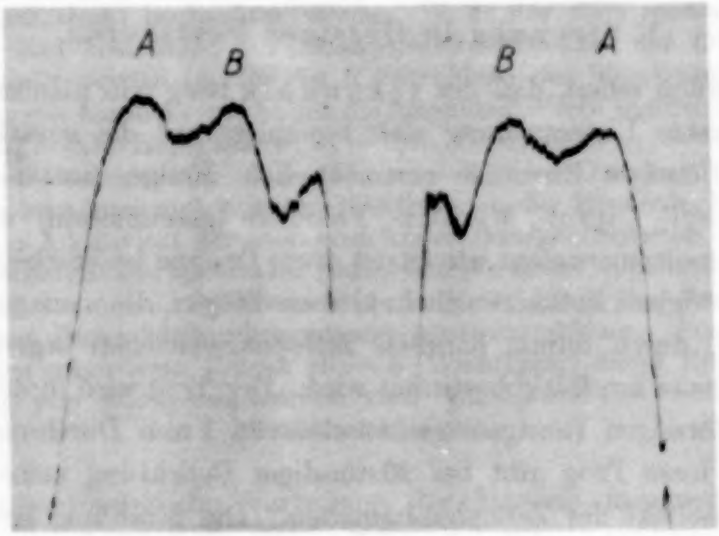


Fig. 2. Nonylsäure. 5 mm Dicke. 17500 Volt.

Hauptringes abzunehmen beginnt. Es existiert also eine optimale Dicke (zwischen 2 und 3 mm für die Streuung des Hauptringes). Die mikrophotometrische Registrierung einer Aufnahme von Nonylsäure in 5 mm dicker Schicht zeigt die Gleichheit der Ringe A und B bei einer Spannung von 17500 Volt (Fig. 2). Bei einer Flüssigkeitsdicke von 9 mm ist der

Ring *A* außerordentlich schwach; bei 11 mm ist er kaum sichtbar. In beiden Fällen ist der sekundäre Ring *B* intensiv.

b) Änderung mit der angelegten Spannung. Siemenssche Phoenixröhre mit Lindemannfenster. Konstante durchstrahlte Schichtdicke der Flüssigkeit: 8 mm. Bei einer Spannung von 15000 Volt sind zwei Ringe

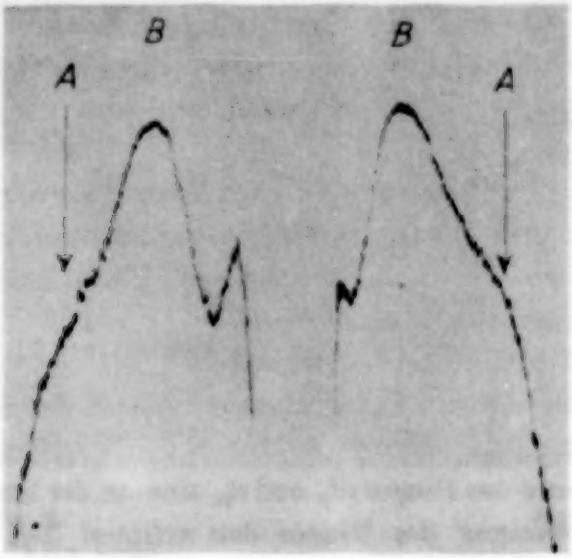


Fig. 3. Nonylsäure. 8 mm Dicke. 20000 Volt.

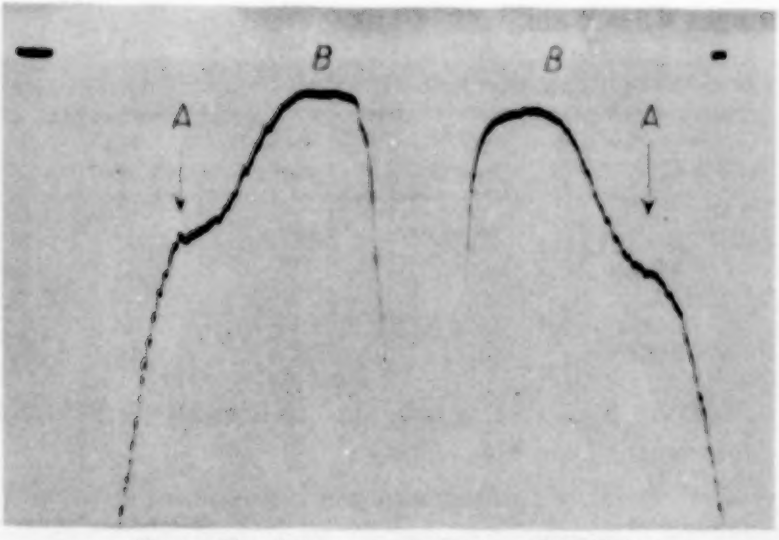


Fig. 4. Nonylsäure. 8 mm Dicke. 45000 Volt.

von gleicher Dicke vorhanden, wobei der Ring *A* immer außen liegt. Bei Steigerung der Spannung bleiben mittlerer Durchmesser und Breite des Hauptringes *A* konstant, während sich mittlerer Durchmesser und Breite des sekundären Ringes ändern. Legen wir z. B. an die Röhre nachein-

ander die Spannungen 15, 17,5, 20, 30, 40, 45 kV, so nimmt der Durchmesser des sekundären Ringes ab, während er gleichzeitig immer breiter und diffuser wird, wie die Wiedergaben der Aufnahmen in Fig. 6 (17500 Volt), Fig. 7 (25000 Volt), Fig. 8 (35000 Volt) zeigen. Die Wiedergaben der Mikrophotometrierungen derselben Platten zeigen deutlich folgendes: Fig. 3: 20000 Volt, der sekundäre Ring hat ein Maximum von tiefer Schwärzung; Fig. 4: 45000 Volt, kein richtiges Maximum des Ringes B; dieser verbreitert sich und fließt mit dem zentralen Fleck (Durchstoßpunkt des primären Bündels) zusammen: außerdem wird der mittlere Durchmesser kleiner*.

Wir haben die Durchmesser des sekundären Ringes B auf den Mikrophotometerplatten der Aufnahmen mit Nonyl- (Pelargon-) Säure, $C_9H_{18}O_2$, eingehender ausgemessen; die photographische Platte hatte von der Mitte des Flüssigkeitstroges den Abstand 7 cm.

d_0 = Durchmesser der inneren Ringkante,

d = Durchmesser des undurchsichtigsten Gebietes des Ringes (maximale Schwärzung),

d_m = äußere Kante des Ringes (d_0 und d_m sind an der Stelle gemessen, an der die Schwärzung des Ringes den zehnten Teil der maximalen Schwärzung beträgt).

Unter den gleichen Bedingungen beträgt der konstante Durchmesser des Hauptringes $d_F = 5$ cm.

Sekundärer Ring für Nonylsäure, Schichtdicke 8 mm.

Spannung Volt	d_0 mm	d mm	d_m mm
15000	25,5	31	38
17500	21,5	27	35
20000	19,5	25	34
30000	12,5	20	33
40000	10	18	31

Verschiebung und Verbreiterung des Ringes B sind bei steigender Spannung sehr deutlich zu beobachten.

Andererseits ist die Strahlung, die den sekundären Ring bildet, nicht dieselbe, von der der Ring A herrührt. Man kann das leicht verifizieren, wenn man direkt vor der photographischen Platte einen absorbierenden Sektor aus 0,4 mm dicker Aluminiumfolie so anbringt, daß nur ein Teil der

* Der Hauptring erscheint deutlich in Fig. 2 (5 mm Schichtdicke), er wird ein wenig verwischt in den Fig. 3 und 4 (8 mm Schichtdicke) wegen der starken Absorption der Kupfer-K_α-Strahlung in 8 mm Flüssigkeit.

Nonylsäure.

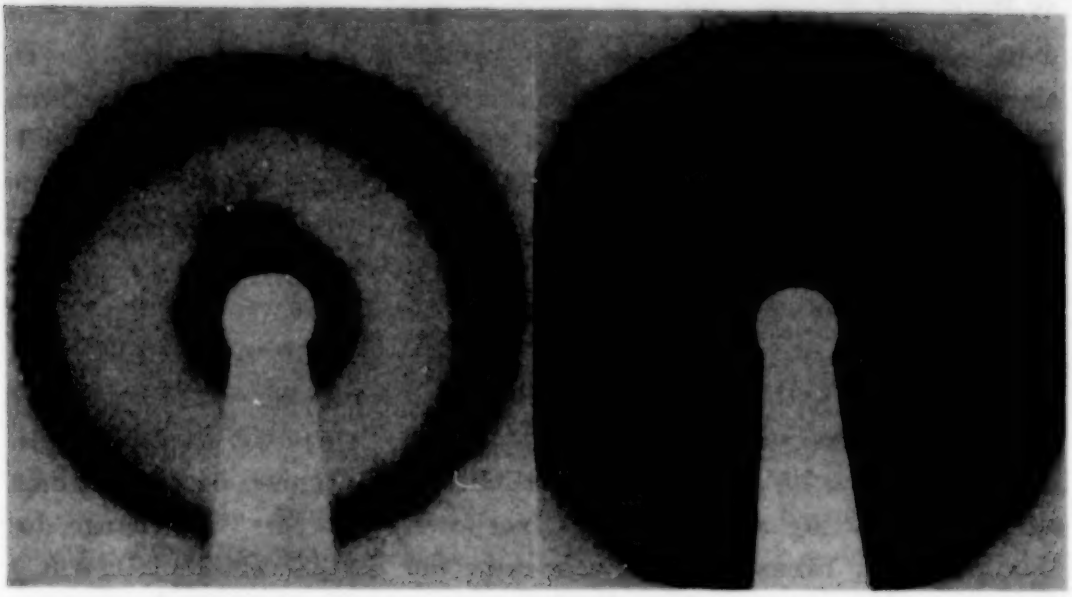


Fig. 5.
15 000 Volt. 1 mm Dicke.

Fig. 6.
17 500 Volt. 5 mm Dicke.

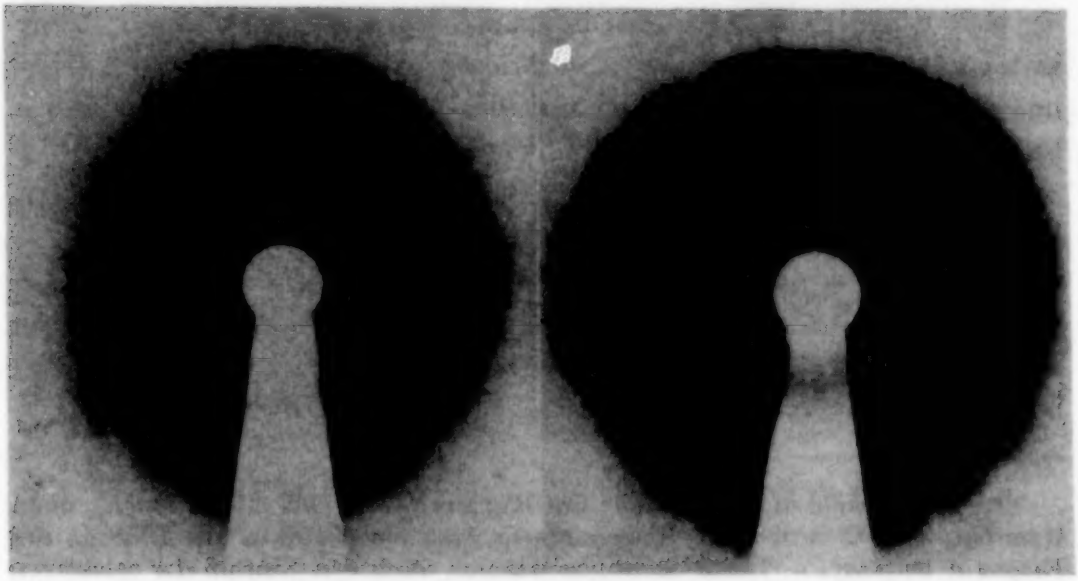


Fig. 7.
25 000 Volt. 8 mm Dicke.

Fig. 8.
35 000 Volt. 8 mm Dicke.

Ringe gefiltert wird (die Stellung des Sektors ist in den Fig. 5, 6, 7 und 8 an dem weißen Einschnitt auf der unteren Seite der Ringe erkennbar).

Dieses Filter absorbiert den Hauptring A vollständig, während es die Wellenlängen des sekundären Ringes B durchläßt. Dieser letztere stammt daher von der Streuung härterer Strahlen im Fundamentalabstand D, als es die K_α-Strahlung des Kupfers ist: wir werden zeigen, daß er durch die kontinuierliche Strahlung gebildet wird. Ein sehr wichtiger Kontrollversuch wurde noch angestellt: die K_α-Strahlung einer Kupferröhre wurde durch Reflexion an einem Steinsalzkristall von der kontinuierlichen Strahlung getrennt. Dieser monochromatische Strahl durchsetzte einen 8 mm dicken Flüssigkeitstrog, und es stellte sich heraus, daß nach 25stündiger Belichtung auf der Platte nur der Hauptring A zu sehen war.

c) Änderung mit der Wellenlänge. Wir haben die Kupferröhre durch eine Röhre von Gaiffe, Gallot und Pilon mit Molybdänantikathode ($K_\alpha = 0{,}707$ Å) ersetzt. Unter diesen Umständen beobachtet man nur den Hauptring A. Nun liegt hier in der Tat die Wellenlänge des Maximums der Bremsstrahlung sehr nahe der der charakteristischen K_α-Strahlung; der sekundäre Ring B fällt mit A zusammen. Außerdem spielen die Absorptionskoeffizienten μ nicht mehr dieselbe Rolle*.

2. Allgemeines Auftreten des Sekundäreffekts in verschiedenen festen und flüssigen Substanzen.

Der Effekt ist außer an den Fettsäuren auch noch an anderen Flüssigkeiten untersucht worden: Die Absorptionsprobe für die Strahlungen bildet immer eine 0,4 mm dicke Aluminiumfolie. Röhre mit Kupferantikathode, Spannung von 40 kV.

a) Destilliertes Wasser. 1 mm Schichtdicke: zwei Ringe, A schwach, von Al absorbiert; B stark und nicht absorbiert.

8 mm Schichtdicke: ein einziger Ring B, nicht absorbiert. Der Hauptring A verschwindet bei 8 mm: dies entspricht dem Umstand, daß der Absorptionskoeffizient des Wassers wesentlich höher ist als die der bisher betrachteten Fettsäuren.

---

* Wir betrachten die K_β-Linie des Kupfers ($\lambda = 1{,}389$ Å) als von K_α nicht trennbar, und es wird daher angenommen, daß sie ebenfalls zur Bildung des Ringes A beiträgt. — Berücksichtigen wir nun auch den Einfluß der selektiven Empfindlichkeit der Silberatome der photographischen Platte gegen die Wellenlängen des Bremsspektrums: Hierdurch wird der sekundäre Ring B intensiver für Spannungen oberhalb 25000 Volt als für solche unmittelbar darunter erscheinen (Durchgang durch die K-Kante des Silbers).

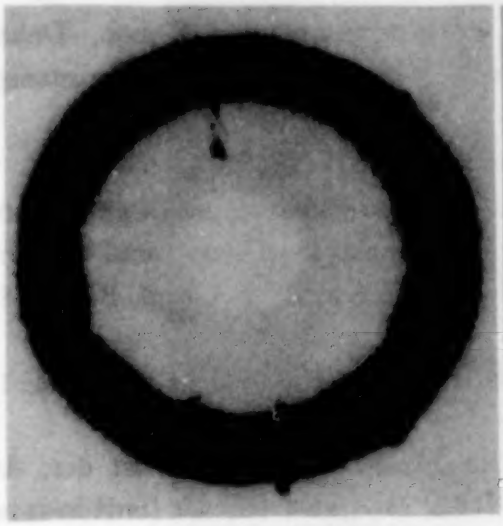


Fig. 9. Benzin.
1,5 mm Dicke. 40 000 Volt (Glimmer).

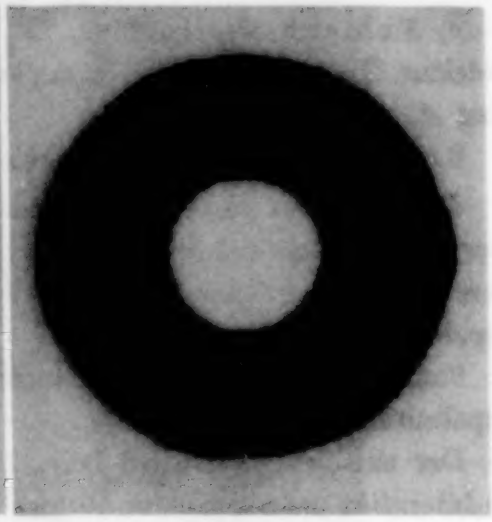


Fig. 10. Benzin.
8 mm Dicke. 40 000 Volt.

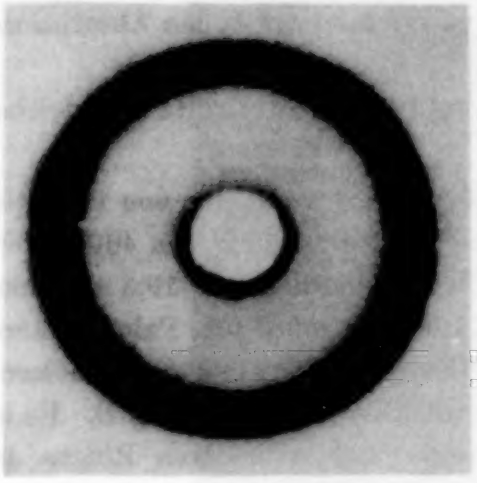


Fig. 11. Tripalmitin (flüssig).
1,5 mm Dicke. 40 000 Volt.

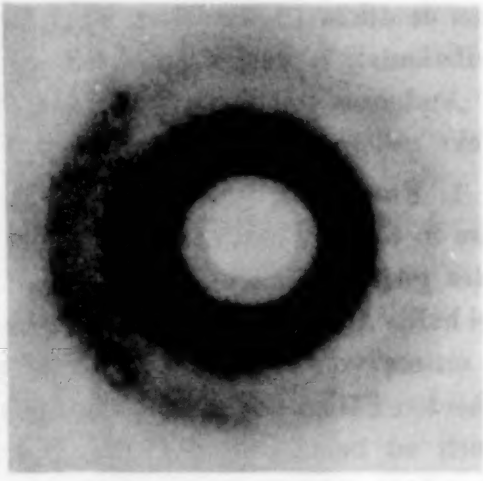


Fig. 12. Tripalmitin (flüssig).
8 mm Dicke. 40 000 Volt.

b) Benzin. 1,5 mm Schichtdicke: ein einziger Ring *A* (Fig. 9)*. 8 mm Schichtdicke: zwei Ringe *A* und *B* gleicher Intensität (Fig. 10).

c) Kohlenwasserstoffe. Es wurden untersucht: Nonan, Dekan, Dodekan, Tetradekan und Hexadekan. 1 mm Schichtdicke: ein einziger Ring *A*, von Al absorbiert.

8 mm Schichtdicke: zwei Ringe, *A* absorbiert, *B* nicht.

d) Triglyceride der folgenden Säuren: Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure (erhitzt), Myristinsäure (erhitzt) und Stearinsäure (erhitzt). 1,5 mm Schichtdicke: ein einziger Ring *A* (vgl. Fig. 11 für Tripalmitin).

8 mm Schichtdicke: zwei Ringe, *A* absorbiert, *B* nicht (vgl. Fig. 12, Tripalmitin).

Der einzige Unterschied beim Durchlaufen dieser Serie ist der, daß die Intensität des sekundären Ringes *B* für die ersten Glieder (buttersaures, capronsaures Triglycerid) viel größer ist als die des Hauptringes *A* (mit 8 mm), während sie für die höheren Glieder einander gleich werden.

Der Absorptionskoeffizient muß also mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome abnehmen (vgl. den Fall der gesättigten flüssigen Säuren).

e) Alkohole. Vgl. Fig. 13 und 14, Decylalkohol: 1 und 5 mm Schichtdicke, sehr scharfer Ring *B* (Fig. 14).

f) Glycerin. Fig. 15. Selbst bei 1,5 mm Schichtdicke gibt Glycerin einen deutlichen sekundären Ring *B*, was einen relativ hohen Absorptionskoeffizienten μ voraussehen läßt.

Andererseits haben uns Substanzen im festen Zustande den gleichen Effekt geliefert:

1. Feste Fettsäuren. Die Fig. 16 gibt eine Aufnahme von Palmitinsäure in 8 mm dicker Schicht wieder, bei einer Spannung von 40000 Volt. Unter gleichen Bedingungen (dreistündige Belichtung mit 10,5 mA) sind zwei halbe Aufnahmen gemacht worden, die obere von fester Palmitinsäure, die untere von der gleichen Säure in flüssigem Zustande (geschmolzen). In beiden Fällen beobachtet man einen intensiven inneren Ring *B*. Es ist jedoch zu bemerken, daß der Durchmesser des sekundären Ringes der Flüssigkeit um ein wenig kleiner als der der festen Säure ist, was einer Änderung des Absorptionskoeffizienten beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand entspricht.

* Das Benzol befand sich in einem Trog, der durch dünne Glimmerplättchen begrenzt war. Die über die Aufnahme (Fig. 9) verstreuten Flecke stammen von Glimmer.

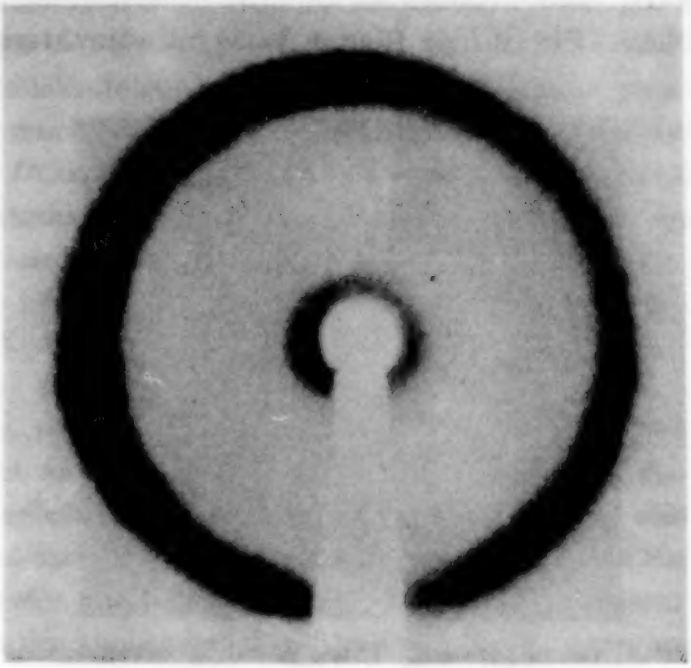


Fig. 13. Decylalkohol. 1 mm Dicke. 42000 Volt.

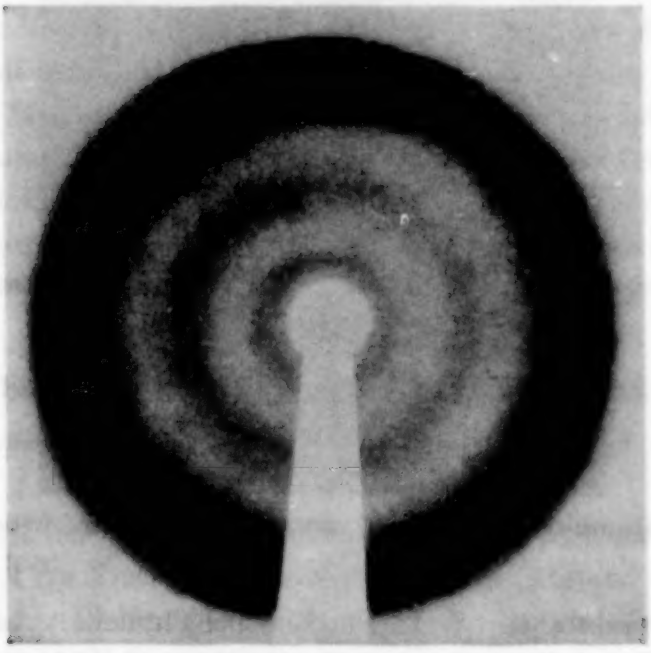


Fig. 14. Decylalkohol. 5 mm Dicke. 42000 Volt.

2. Kautschuk und Cellulose. Diese Stoffe zeigen ebenfalls zwei Ringe *A* und *B*. Das Ergebnis ist kurz: 1. Untersuchung der Substanz in geringer Dicke. Ein einziger Ring *A*, konstant, charakteristisch für die

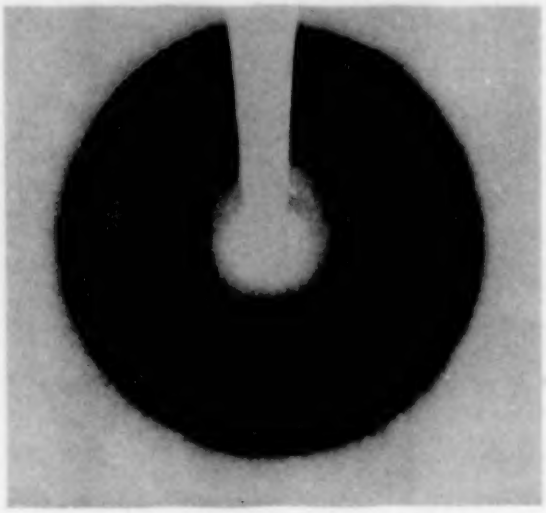


Fig. 15. Glycerin. 1,5 mm Dicke. 40000 Volt.

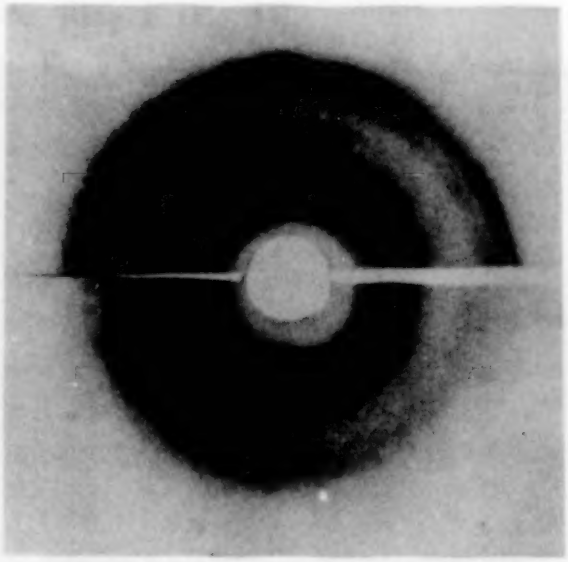


Fig. 16. Palmitinsäure. 8 mm Dicke. 40000 Volt. Oben: fest. Unten: flüssig.

Struktur der Substanz. 2. In starker Schichtdicke: Auftreten eines sekundären Ringes, der sich mit der Spannung ändert: diffuser Ring von kleinem mittleren Durchmesser für 25 bis 40 kV, schmaler Ring von größerem Durchmesser bei 15 kV.

3. Deutung.

Das Auftreten des sekundären Ringes ist auf einen Filterungseffekt der heterogenen Röhrenstrahlung durch die Schicht der untersuchten Substanz zurückzuführen. Denn wenn man eine monochromatische Strahlung λ durch die Moleküle dieser Substanz, die diskontinuierlich mit der Periode D angeordnet sind, streuen läßt, so wird die Intensität der gestreuten Strahlen im Verhältnis 1 zu $e^{-\mu x}$ geschwächt werden, wenn μ den Absorptionskoeffizienten für diese Strahlung und x die durchstrahlte Schichtdicke bedeutet. Wir wollen am Beispiel der mit Kupferstrahlung bestrahlten Nonylsäure zeigen, wie die Dinge vor sich gehen. Bei geringer Schichtdicke stammt die dem Abstand D (hier 4,5 Å) entsprechende Streuung fast vollständig von der intensiven Linie K_α (1,539 Å). Steigern wir die Dicke, so wird diese Linie stärker absorbiert als die Wellenlängen des kontinuierlichen Spektrums. Wir bevorzugen dann also die härteren Strahlen, und diese nehmen am Streueffekt teil, wodurch ein zweiter Ring entsteht. Dieser müßte eine Breite in Bogenmaß aufweisen, die der spektralen Breite der kontinuierlichen Strahlung für die Anregungsspannung V der Röhre entspricht. Wie wir sehen werden, reduziert sich aber durch die Filterung in der Substanz diese selbe Bremsstrahlung praktisch so, daß die durchgelassene Strahlung ein ziemlich schmales Band zwischen der Grenze λ_0 des kontinuierlichen Grundes und ungefähr 1 Å darstellt. Dies erklärt einerseits die Verschiebung des mittleren Durchmessers des sekundären Streuringes mit wachsender Spannung und andererseits seine Verbreiterung, da der innere Rand des Ringes der Grenze des kontinuierlichen Spektrums entsprechen muß und der äußere einer Strahlung, die im wesentlichen konstant ist und bei etwa 1 Å liegt. Die Bestätigung dieser Theorie, wie wir sie am eingehendsten im Falle der flüssigen Fettsäuren durchgeführt haben, hat uns zur Bestimmung einiger Absorptionskoeffizienten veranlaßt.

II. Absorptionskoeffizienten der flüssigen Fettsäure.

1. Absorption der in einer Flüssigkeitsschicht gestreuten Strahlen.

Ein Strahl der Primärintensität I_0 und der Wellenlänge λ trifft in einem Punkt A der Flüssigkeit streuende Teilchen (Abstand D) und erleidet Streuung in einer Richtung Θ ($\sin\Theta = \lambda/2D$). Der einfallende Strahl hat schon eine Schichtdicke x durchlaufen, der gestreute Strahl durchläuft seinerseits eine Flüssigkeitsdicke y (Fig. 17). Schließlich wird die gestreute Strahlung I' im Verhältnis 1 zu $e^{-\mu E}$ geschwächt sein, wenn μ der Ab-

sorptionskoeffizient der Flüssigkeit für die Linie λ ist und wenn $E \simeq x + y$ die gesamte durchlaufene Schichtdicke bedeutet.

Andererseits ist die gestreute Intensität I' (oder die Schwärzung des D entsprechenden Streuringes) eine steigende Funktion der Anzahl getroffener Streuzentren, d. h. der durchlaufenen Dicke E.

Schließlich ist also die Intensität eines Streuringes proportional $Ee^{-\mu E}$.

Verändert man die durchstrahlte Schichtdicke E, so hat die Intensität des Streuringes ein Maximum bei der Dicke

$$E_0 = 1/\mu^*.$$

Man kann so für jede absorbierende Substanz und jede Wellenlänge eine optimale Dicke E_0 definieren, für die man das Intensitätsmaximum der Streuringe beobachten wird.

2. Experimentelle Bestimmung der Absorptionskoeffizienten.

Für die Untersuchungen wurden die Flüssigkeiten in einen doppelten Hartgummitrog gefüllt (Fig. 18), der von drei Fenstern aus dünnem Zellophan

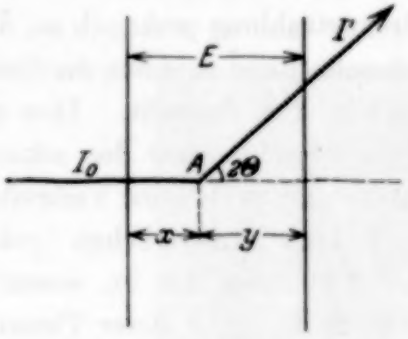


Fig. 17.

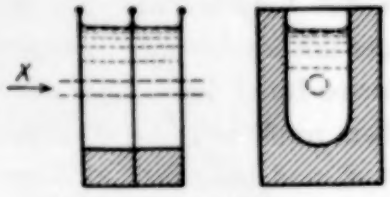


Fig. 18.

begrenzt war. Füllte man einen oder beide Teile, so konnte man die Absorption für die Dicken 4 und 8 mm messen. Bei der Stearinsäure erhielt ein kleiner elektrischer Ofen die Substanz in geschmolzenem Zustand bei einer nahe bei 90° liegenden Temperatur.

Man benutzt nacheinander die K_α-Strahlung von Molybdän und Kupfer. Mit Hilfe eines kleinen Spektrometers mit Steinsalzkristall und drei entsprechend justierten Bleiblenden ließ sich eine intensive monochromatische Strahlung isolieren (am Fluoreszenzschirm sichtbar). Der Strom einer mit trockener Luft gefüllten Ionisationskammer wurde mit einem Szillardschen Elektrometer gemessen. Der Strom wurde zunächst

* Vgl. auch G. Friedel, C. R. **169**, 1150, 1919; **172**, 1394, 1921.

mit leeren Trögen, dann mit 4 mm, schließlich mit 8 mm Flüssigkeit gemessen. Man erhält so für jede Wellenlänge und jede Substanz zwei Bestimmungen des Absorptionskoeffizienten μ. Diese haben sich ais übereinstimmend erwiesen.

Unter diesen Bedingungen haben die Mittel der Messungen die folgenden Resultate ergeben:

μ_1 = Absorptionskoeffizient für die Linie 0,707 Å,
μ_2 = Absorptionskoeffizient für die Linie 1,539 Å.

Essigsäure	$\mu_1 = 0{,}73$	$\mu_2 = 7{,}9$
Heptylsäure	$\mu_1 = 0{,}65$	
Nonylsäure	$\mu_1 = 0{,}5$	$\mu_2 = 4{,}95$
Geschmolzene Stearinsäure . .	$\mu_1 = 0{,}5$	$\mu_2 = 3{,}72$

Die Absorptionskoeffizienten zeigen eine deutliche Abnahme bei wachsender Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül (vgl. die oben erwähnte Beobachtung an den Triglyceriden). Wir werden sehen, daß die Rechnung diese Tatsache bestätigt.

3. Berechnung der Absorptionskoeffizienten.

Man kann den Massenabsorptionskoeffizienten dieser Flüssigkeiten auch unter Anwendung der Additivitätsregel der atomaren Absorptionskoeffizienten berechnen.

Bezeichnen wir den Absorptionskoeffizienten pro Grammatom mit μ_A und den Massenabsorptionskoeffizienten mit μ/ϱ, so beträgt der Absorptionskoeffizient pro Grammolekel einer Säure $C_nH_{2n}O_2$:

$$\mu_M = n\,[\mu_A C] + 2\,n\,[\mu_A H] + 2\,[\mu_A O]$$

oder

$$\mu_M = n\,[\mu/\varrho C]\cdot 12 + 2\,n\,[\mu/\varrho H]\cdot 1 + 2\,[\mu/\varrho O]\cdot 16.$$

Den Massenabsorptionskoeffizienten μ/ϱ dieser Säure erhält man, wenn man μ_M durch das Molekulargewicht dividiert.

A. R. Olson, E. Dershem und H. H. Storch* haben die folgenden Massenabsorptionskoeffizienten für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff angegeben:

Wasserstoff	$\mu/\varrho = 0{,}37 + 0{,}28\,\lambda^3$
Kohlenstoff	$\mu/\varrho = 0{,}18 + 1{,}01\,\lambda^3$
Sauerstoff	$\mu/\varrho = 0{,}16 + 2{,}785\,\lambda^3$

Die Wellenlänge λ ist in Ångström einzusetzen (das erste Glied entspricht der Zerstreuung σ/ϱ, das zweite der Fluoreszenzabsorption τ/ϱ.

* Phys. Rev. **21**, 30, 1923.

Wendet man dies auf die untersuchten flüssigen Säuren an, so gelangt man für jede von ihnen zu einem Ausdruck $\mu/\varrho = a + b\,\lambda^3$ mit den folgenden Zahlenwerten:

1. Essigsäure, $C_2H_4O_2$. $M = 60$.

$$\mu/\varrho = 0{,}182 + 1{,}900\,\lambda^3.$$

Dichte $\varrho = 1{,}052$:

$$\mu_1/\varrho = 0{,}832, \qquad \mu_1 = 0{,}87,$$
$$\mu_2/\varrho = 7{,}10, \qquad \mu_2 = 7{,}5.$$

2. Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$. $M = 130$.

$$\mu/\varrho = 0{,}195 + 1{,}363\,\lambda^3.$$

Dichte $\varrho = 0{,}907$:

$$\mu_1/\varrho = 0{,}663, \qquad \mu_1 = 0{,}60.$$

3. Nonylsäure, $C_9H_{18}O_2$. $M = 158$.

$$\mu/\varrho = 0{,}197 + 1{,}285\,\lambda^3.$$

Dichte $\varrho = 0{,}91$:

$$\mu_1/\varrho = 0{,}650, \qquad \mu_1 = 0{,}59,$$
$$\mu_2/\varrho = 4{,}88, \qquad \mu_2 = 4{,}5.$$

4. Geschmolzene Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$. $M = 284$.

$$\mu/\varrho = 0{,}200 + 1{,}115\,\lambda^3.$$

Es ist bemerkenswert, wie nahe dieser Ausdruck dem von den amerikanischen Autoren für reinen Kohlenstoff gegebenen liegt.

Dichte der gechmolzenen Stearinsäure bei 90°: $\varrho = 0{,}84$.

$$\mu_1/\varrho = 0{,}585, \qquad \mu_1 = 0{,}49,$$
$$\mu_2/\varrho = 4{,}28, \qquad \mu_2 = 3{,}59.$$

Diese verschiedenen Werte stimmen mit den Ergebnissen unserer experimentellen Bestimmung der Koeffizienten μ_1 ($\lambda = 0{,}707$ Å) und μ_2 ($\lambda = 1{,}54$ Å) gut überein. Wir haben somit eine neue Bestätigung der Additivitätsregel für die Massenabsorptionskoeffizienten für flüssige organische Verbindungen.

Wir weisen noch darauf hin, daß die Koeffizienten μ der Fettsäuren den Absorptionskoeffizienten des Paraffins nahe benachbart, aber deutlich kleiner als der des Wassers sind.

III. Filterung der Bremsstrahlung.

1. Die Bremsstrahlung einer Röhre mit Kupferantikathode.

Die Kurven spektraler Emission bei verschiedenen Spannungen einer Siemensschen „Phönix"-Röhre mit Kupferantikathode und Lindemannfenster, die wir zu unseren Untersuchungen verwendeten, wurden auf-

genommen: die Strahlung wurde mit einem Calcitkristall analysiert. Die in der Ionisationskammer hervorgerufenen Ströme wurden, entsprechend verstärkt, mit einem Milliamperemeter gemessen. Jede Messung wurde zweimal wiederholt. Fig. 19 gibt die Kurvenschar für die vom Kupfer

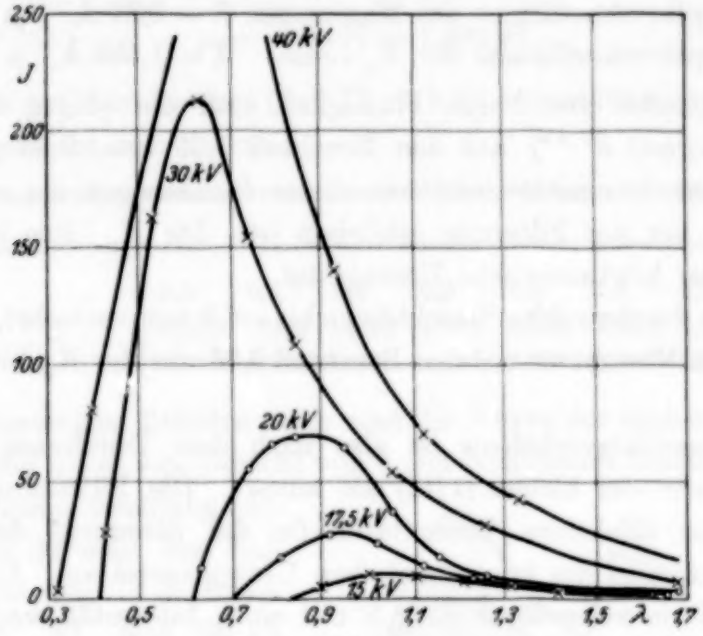


Fig. 19.

emittierte Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ (Θ = Reflexionswinkel am Calcit) für die konstanten Spannungen 15, 17,5, 20, 30 und 40 kV*.

2. Erzeugung des sekundären Ringes im kontinuierlichen Spektrum.

In der direkten Strahlung einer Röhre mit Kupferantikathode kann man die Bremsstrahlung gegenüber der charakteristischen K-Strahlung vernachlässigen. Dies gilt auch noch für die Streueffekte dieser Strahlung in dünnen, wenig absorbierenden Substanzschichten (z. B. Streuung in einer Schicht einer flüssigen Fettsäure, die dünner ist als ein Millimeter; hier tritt nur ein einziger Ring, der von der K-Strahlung herrührt, auf. Fig. 5 und 13).

Das wird aber anders, wenn die untersuchte Substanz dick ist: die sehr verschiedenen Absorptionskoeffizienten der Kupfer-K_α-Linien (1,539 Å) und des Maximums des kontinuierlichen Grundes spielen dann eine Rolle,

* Wir bemerken, daß, wenn man das Verhältnis der Wellenlänge des Maximums des kontinuierlichen Untergrundes und der kürzesten Wellenlänge λ_0 bildet, dieses Verhältnis sich mit der Anregungsspannung ändert: Für 30 kV ist es gleich 1,5; für 20 kV gleich 1,4; für 17,5 kV gleich 1,3; für 15 kV gleich 1,27.

wie es das folgende Beispiel der Filterung in Nonylsäure zeigt: Die Wellenlänge des Maximums der Bremsstrahlung λ wird für jede Anregungsspannung dem Diagramm der Fig. 19 entnommen.

a) Spannung von 15 Kilovolt. Wellenlänge des Maximums $\lambda = 0{,}99$ Å.

Absorptionskoeffizient des Maximums, $\lambda = 0{,}99$ Å, $\mu = 0{,}35$.
Absorptionskoeffizient der K_α-Linie, $\lambda = 1{,}539$ Å, $\mu = 4{,}4$.

Nach Durchlaufen von 1 mm Flüssigkeit sind die obigen Strahlungen (nach der Formel $e^{-\mu x}$) auf den Bruchteil 0,95 bzw. 0,65 geschwächt, d. h., daß das Intensitätsverhältnis dieser Strahlungen im wesentlichen dasselbe wie vor der Filterung geblieben ist: Die K_α-Linie ist sehr viel stärker als der kontinuierliche Untergrund.

Wird die durchstrahlte Schichtdicke bis auf 8 mm vermehrt, so wird die Strahlung des Maximums auf den Bruchteil 0,36, die der K_α-Linie auf 0,03 vermindert.

Das Intensitätsverhältnis ist also nach dem Durchgang durch die Flüssigkeit sehr viel kleiner (1/12) als zuvor: Die Filtration strebt die Gleichheit der effektiven Intensitäten (in der Streuung) der K_α-Linie und des Maximums des kontinuierlichen Untergrundes an. Auf den Aufnahmen wird ein sekundärer Ring B mit einer Intensität erscheinen, die der des Hauptringes vergleichbar ist.

b) Spannung von 30 Kilovolt. Wellenlänge des Maximums $\lambda = 0{,}62$ Å.

Absorptionskoeffizient von $\lambda = 0{,}62$ Å: $\mu = 0{,}45$,
Absorptionskoeffizient von $\lambda = 1{,}539$ Å: $\mu = 4{,}4$.

Bezeichnen wir mit α_0 und α_x das Intensitätsverhältnis der K_α-Strahlung und der Strahlung des Maximums vor und nach der Filtration in der Schichtdicke x der Flüssigkeit, so erhalten wir:

Für eine Dicke $x = 3$ mm: $\alpha_x = 0{,}31\,\alpha_0$,
$x = 8$ mm: $\alpha_x = 0{,}041\,\alpha_0$,
$x = 11$ mm: $\alpha_x = 0{,}016\,\alpha_0$.

Der aus dem kontinuierlichen Grunde entstehende sekundäre Ring wird bei einer Dicke von 3 mm erscheinen, und mit wachsendem x wird seine Intensität der des Ringes A zunächst gleich werden und diese dann überschreiten. Das ist genau das Verhalten unserer verschiedenen Aufnahmen.

Nun wird die kontinuierliche Strahlung nicht auf die einzige Wellenlänge des Maximums reduziert sein: sie erstreckt sich über ein gewisses Spektralgebiet, dessen Einfluß auf die Erzeugung des sekundären Ringes wir jetzt untersuchen wollen.

Da wir die Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ kennen, können wir für jede Spannung den Einfluß der Filtration auf die Form der Kurven für das kontinuierliche Spektrum berechnen. Betrachten wir wieder den Fall der Nonylsäure: Wir können die Absorptionsformel

$$\mu/\varrho = 0{,}197 + 1{,}285\,\lambda^3$$

als genügend gesichert ansehen (Teil II); es folgt daraus für eine durchstrahlte Flüssigkeitsschicht von 8 mm:

								K_α Cu
λ (in Å)	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,54
μ	0,209	0,319	0,575	1,023	1,729	2,733	4,103	4,413
$e^{-\mu x}$ ($x = 0{,}8$) . .	0,846	0,775	0,631	0,440	0,251	0,112	0,037	0,029

Mit Hilfe derartiger Tabellen kann man die Kurve der spektralen Energieverteilung der durch eine Schicht von 8 mm Nonylsäure hindurchgelassenen kontinuierlichen Strahlung auftragen. Fig. 20 zeigt den Einfluß der Filterung für die Spannungen 15, 20 und 30 kV (kontinuierliche Strahlung vor der Filterung, aus Fig. 19 entnommen; kontinuierliche Strahlung nach 8 mm Flüssigkeit, Fig. 20). In dieser Figur sind die Ordinaten des Maximums λ des primären Kontinuums auf den gleichen Wert gebracht.

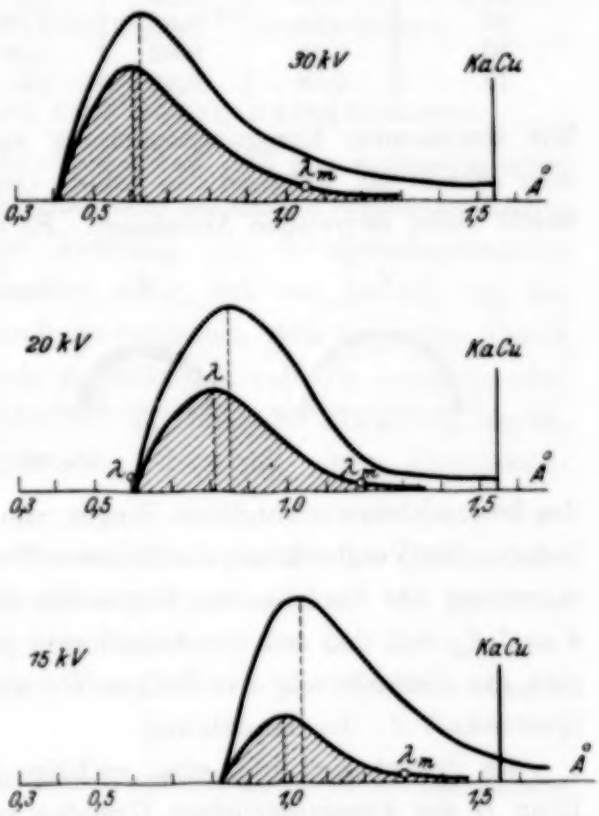


Fig. 20.

Man bemerkt vor allen Dingen, daß die Filtration eine Verschiebung des spektralen Maximums der gefilterten Strahlung gegenüber dem Maximum der Primärstrahlung nach kurzen Wellenlängen bedingt, die besonders deutlich bei geringer Spannung ist.

Noch deutlicher bringt die folgende Tabelle die so auf den Kurven für den gefilterten kontinuierlichen Grund bestimmten Wellenlängen λ_0, λ und

λ_m (λ spektrales Maximum; λ_0 und λ_m die Stellen, an denen die Intensität ein Zehntel des Maximums beträgt). Wir haben auch den Durchmesser des diesen spektralen Kurven entsprechenden sekundären Streuringes unter den folgenden Voraussetzungen berechnet: Fundamentalabstand in der Nonylsäure $D = 4{,}5$ Å; photographischer Film befindet sich 7 cm von der Mitte des Flüssigkeitstroges entfernt. Es sind dies die Versuchsbedingungen, unter denen die im ersten Teil beschriebenen Aufnahmen gemacht worden sind. Wir wollen den Durchmesser des Ringes an der Stelle größter Undurchsichtigkeit d nennen (d entspricht nach der Braggschen Beziehung der Wellenlänge des Maximums), d_0 den inneren Durchmesser des Ringes, d_m die äußere Grenze der Schwärzung (d_0 und d_m entsprechen λ_0 und λ_m). $\frac{1}{2}(d_m - d_0)$ mißt die „Breite" des sekundären Ringes.

Spannung kV	λ_0 Å	λ Å	λ_m Å	d_0 mm	d mm	d_m mm
15	0,82	0,99	1,3	25,5	31	40
17,5	0,70	0,89	1,2	21,7	27,6	37
20	0,62	0,82	1,12	19,3	25,5	35
30	0,41	0,62	1,06	12,7	19,5	33
40	0,32	0,60	1,0	10	18,5	31

Mit wachsender Anregungsspannung nimmt der innere Durchmesser d_0 sehr schnell ab, während die äußere Grenze d_m ungefähr an der gleichen Stelle bleibt (schwache Abnahme). Es sind dies genau die Eigenschaften

Fig. 21.

des beobachteten sekundären Ringes, wie wir sie im ersten Teil beschrieben haben. Ein Vergleich mit der früheren Tabelle läßt die vorzügliche Übereinstimmung der berechneten Werte für die verschiedenen Durchmesser d_0, d und d_m mit den auf den Aufnahmen gemessenen erkennen. Die Fig. 21 gibt die Veränderung des Ringes B mit der Spannung graphisch wieder (gestrichelt A: der Hauptring).

Es drängt sich hier eine wichtige Bemerkung auf: Der sekundäre Ring B des kontinuierlichen Grundes zeigt immer selbst für 15 kV eine gewisse Breite, die sich aus der spektralen Ausdehnung der erzeugenden Strahlung erklärt. Dagegen müßte der Hauptring A, der aus einer monochromatischen Linie entsteht, einen schmalen Ring ohne Breitenausdehnung

darstellen. Nun ist aber auf allen unseren Aufnahmen der Ring A relativ breit. Wir haben durch den Versuch festgestellt, daß dieses Aussehen nicht von dem Einfluß der K_β-Linie herrührt, indem wir diese bei der Aufnahme durch ein Nickelfilter entfernt haben. Ganz gleichgültig, ob die Linie K_α allein oder von K_β begleitet auftritt, behält der Hauptring eine Breite, die etwa gleich der Breite des sekundären Ringes bei 15 oder 17,5 kV ist. Hierfür gibt es mehrere Gründe: Zunächst wird in einer (festen oder flüssigen) Substanz gestreut, die im Mittel amorph ist: die schlechte Festlegung der Streuzentren führt selbst bei monochromatischem Licht zu diffusen Höfen, wie der Versuch gezeigt hat. Zweitens hat das Präparat eine nennenswerte Dicke, woraus eine merkliche Breite der gestreuten Strahlenbündel resultiert (Fig. 1).

Für die übrigen Substanzen, außer der Nonylsäure, für die wir die vollständige Rechnung gegeben haben, wie Essigsäure, Wasser oder Glycerin, deren Absorption etwas stärker als die der Säure mit C_9 ist, ändern sich Anblick und Definition des Ringes B nicht, weil sich die Verhältnisse der Schwächungskoeffizienten durch die Filterung $e^{-\mu x}$ wenig ändern.

3. Anwendungen: Deutung von Röntgendiagrammen.

Die dargelegten Ergebnisse lassen vermuten, daß das Auftreten einer vom kontinuierlichen Grunde herrührenden sehr deutlichen Streuerscheinung Quelle gewichtiger Fehler bei der Deutung von Röntgendiagrammen werden kann. Es scheint unumgänglich nötig, sich vor der Bildung des sekundären Ringes entweder dadurch zu schützen, daß man eine durch Reflexion an einem Kristall monochromatisierte Strahlung benutzt, oder am photographischen Film eine Probe auf die Härte der Strahlung macht, z. B. bei der K-Strahlung von Kupfer oder Eisen mit einem Aluminiumblättchen.

Schließlich kann man prinzipiell nur Schichtdicken der (festen oder flüssigen) Stoffe benutzen, die wesentlich geringer sind als die optimale Dicke $E_0 = 1/\mu$ (vgl. Teil II), die dem Maximum des Kontinuums entspricht, sondern im Gegenteil der optimalen Dicke für die charakteristische Strahlung entsprechen.

Zum Beispiel werden für die mit einer Kupferröhre bei 30 kV (spektrales Maximum 0,62 Å) untersuchte Nonylsäure, deren Absorptionskoeffizienten für die Wellenlänge $\lambda = 1{,}539$ Å und $\lambda = 0{,}62$ Å $\mu = 4{,}4$ und $\mu = 0{,}45$ betragen, die optimalen Dicken die folgenden sein: 2,3 mm für die K_α-Linie des Kupfers, 22 mm für den kontinuierlichen Grund.

Der eine von uns hat unter diesen Bedingungen eine sehr große Zahl organischer Flüssigkeiten (Fettsäuren, Alkohole, Triglyceride usw.) untersucht. Die gewonnenen Ergebnisse werden in einer anderen Arbeit veröffentlicht werden; aber wir können schon jetzt sagen, daß, obgleich diese Untersuchungen im großen ganzen mit denen der anderen Autoren übereinstimmen (Katz, Stewart und Morrow, Prins, l. c.), sie doch gewisse Unterschiede aufweisen, die sich durch den beschriebenen Effekt erklären lassen, besonders was das Auftreten eines Ringes betrifft, dessen Durchmesser mit der Zahl der Kohlenstoffatome veränderlich ist. Es ist auch zu bemerken, daß eine solche Fehlerquelle bei der Weissenbergschen „Fokusmethode" ebenfalls vorhanden ist, worauf der Verf. selbst hingewiesen hat.

Wir danken zum Schluß den Herren Mark, Hengstenberg, Brill und Hochheim, dank deren wir unter guten Bedingungen die Messungen der kontinuierlichen Strahlung einer Siemensschen Röhre und die Mikrophotometrierung der Platten ausführen konnten.

Paris, den 12. Januar 1930.

Die Streuung von Strahlung durch gebundene und freie Elektronen nach der Diracschen relativistischen Mechanik.

Von **I. Waller** in Upsala.

(Eingegangen am 12. Februar 1930.)

Das angegebene Problem wird mit Anwendung der Diracschen Strahlungstheorie untersucht, mit besonderer Rücksicht auf die Bedeutung der Zustände negativer Energie bei diesem Problem.

Zunächst wird (in § 1) das Problem der Streuung von Strahlung beliebiger Wellenlänge durch gebundene Elektronen mit Anwendung der Diracschen relativistischen Mechanik und der Diracschen Strahlungstheorie untersucht. Die Streuprozesse kommen dann durch Aufeinanderfolge von Absorptions- und Emissionsprozessen zustande. Es treten keine wahren Streuprozesse auf. Um auf eine durch die Erfahrung weitgehend bestätigte, früher abgeleitete Streuformel zu kommen, ist es notwendig, diejenigen Streuprozesse zu berücksichtigen, wo die Zwischenzustände des Elektrons Zustände negativer Energie sind.

In § 2 wird in entsprechender Weise die Streuung durch freie Elektronen untersucht. Dann folgt in der betrachteten Annäherung, wo die Rückwirkung der Streustrahlung noch vernachlässigt wird, eine Bestätigung der Streuformel von Klein und Nishina. Die hier gegebene Ableitung dürfte gegenüber der von jenen Autoren benutzten Gordonschen Methode wegen der allgemeinen Bedeutung der Diracschen Strahlungstheorie von Interesse sein, ferner auch weil sie die Bedeutung der Zwischenzustände negativer Energie zeigt.

Bekanntlich hat Dirac* neuerdings einen Weg angegeben, der zur Vermeidung der mit den negativen Energien verknüpften Schwierigkeiten führt und neue Ausblicke auf die Probleme der Elektronen und der Protonen öffnet. Beim hier betrachteten Problem gibt diese neue Auffassung, insoweit, als sie in dieser Arbeit in Betracht kommt, wesentlich nur formale Abänderungen, und wir können uns deshalb der Kürze wegen der alten Ausdrucksweise bedienen.

---

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 360, 1930.

§ 1. Nach Dirac* wird bekanntlich die Bewegung eines Elektrons in einem elektromagnetischen Felde mit dem Vektorpotential $\boldsymbol{A}$ und dem skalaren Potential V, wobei $\boldsymbol{A}$ und V zunächst c-Zahlen sind, durch die Wellengleichung

$$F\psi = \left[\frac{E+eV}{c} + \varrho_1 \sigma\left(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right) + \varrho_3 mc\right]\psi = 0 \qquad (1)$$

beschrieben. Wir wählen im folgenden stets die von Dirac angegebenen Hermiteschen Matrizen für $\varrho_1\varrho_2\varrho_3$ und $\sigma_1\sigma_2\sigma_3$. V soll nun das Feld des als ruhend betrachteten Atomkerns darstellen, eventuell unter Hinzunahme eines schwachen äußeren Feldes, wodurch die im folgenden angenommene Nichtentartung der Bewegung des Elektrons im Felde V erzielt wird. Als Hamiltonsche Funktion des Elektrons folgt

$$E = H_0 - c\varrho_1 \sigma \boldsymbol{A},$$

wobei

$$H_0 = -c\varrho_1 \sigma \boldsymbol{p} - \varrho_3 mc^2 - eV \qquad (2)$$

die Hamiltonsche Funktion für die Bewegung im Felde V allein ist. Wird nun das elektromagnetische Feld nach Dirac** quantisiert, folgt bei Berücksichtigung der Retardierung als Hamiltonsche Funktion für Atom + Feld:

$$H = H_0 + \sum_r N_r h\nu_r$$

$$- \sum_r \left[e^{-\frac{2\pi i}{h}\varkappa_r \boldsymbol{x}} \varrho_1 \sigma \mu_r N_r^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} + e^{\frac{2\pi i}{h}\varkappa_r \boldsymbol{x}} \varrho_1 \sigma \mu_r e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} N_r^{1/2}\right], \qquad (3)$$

wobei N_r und Θ_r Operatoren sind, welche die Bedingung

$$N_r e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} - e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} N_r = e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_r}$$

erfüllen. $\boldsymbol{x}$ mit den Komponenten x_1, x_2, x_3 ist der Lagevektor im Raume, ferner

$$\mu_r = \left(\frac{e^2 h\nu_r}{2\pi c\, \sigma_r}\right)^{1/2} \boldsymbol{r}, \qquad \varkappa_r = \frac{h\nu_r}{c}\boldsymbol{n}_r, \qquad (3')$$

wobei $\sigma_r\, d\nu_r\, d\omega_r$ die Anzahl von Komponenten r des Strahlungsfeldes mit gegebener Polarisation $\boldsymbol{r}$ im Frequenzgebiet $d\nu_r$ und mit Fortschreitungs-

---

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 610, 1928.
** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 710, 1927.

richtungen $\mathfrak{n}_r$ im Raumwinkelgebiet $d\omega_r$ angeben soll. Daraus folgen als Schrödingersche Gleichungen für die Funktionen $\Phi(J'N')$, welche von den Eigenwerten J' der die stationären Zustände des Atoms charakterisierenden Variablen J sowie von den N'_r abhängt, wobei N'_r die Anzahl von Photonen in der Feldkomponente r ergibt:

$$\begin{aligned}\left[-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} - E(J'') - \sum_r N_r h\nu_r\right]\Phi(J''; \cdot, N'_r, \cdot)\\ = \sum_{J'}\sum_r \mu_r [N_r'^{1/2} A^r(J''J')\,\Phi(J'; \cdot, N'_r - 1, \cdot)\\ + (N'_r + 1)^{1/2} B^r(J''J')\,\Phi(J'; \cdot, N'_r + 1, \cdot)\end{aligned} \tag{4}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} A^r(J''J') &= \int \psi^*_{J''}(x)\,\varrho_1\,\sigma\,\psi_{J'}(x)\,e^{-\frac{2\pi i}{h}\mathfrak{n}_r x}\,dx,\\ B^r(J''J') &= \int \psi^*_{J''}(x)\,\varrho_1\,\sigma\,\psi_{J'}(x)\,e^{+\frac{2\pi i}{h}\mathfrak{n}_r x}\,dx,\end{aligned}\right\} \tag{4'}$$

wobei $\psi_{J'}(x)$ und $E(J')$ Eigenfunktionen und Eigenwerte für die Bewegung des Elektrons im Felde V sind. $|\Phi(J'N')|^2$ gibt die Wahrscheinlichkeit für den Zustand $(J'N')$ des Systems Atom + Feld. Die Gleichung (4) ist von der Form

$$\left[-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} - W(m)\right]\Phi(m) = \sum_n (m\,|\,v\,|\,n)\,\Phi(n), \tag{5}$$

wobei die m, n die Zustände des ganzen Systems bezeichnen. $W(m)$ ist die Energie des Zustandes m, wenn von der Wechselwirkung zwischen Atom und Strahlung abgesehen wird, die $(m\,|\,v\,|\,n)$ sind die Matrixelemente der Wechselwirkungsenergie. Die einzigen von Null verschiedenen $(m\,|\,v\,|\,n)$ sind solche, welche sich auf die Emission oder die Absorption eines Photons beziehen, nämlich

$$\begin{aligned}(J''; \cdot, N'_r + 1, \cdot\,|\,v\,|\,J'; \cdot, N'_r, \cdot) &= \mu_r (N'_r + 1)^{1/2} A^r(J''J');\\ (J'', \cdot, N'_r - 1, \cdot\,|\,v\,|\,J', \cdot, N'_r, \cdot) &= \mu_r N_r'^{1/2} B^r(J''J').\end{aligned}$$

Bemerkenswert ist die einfache Form, welche die Hamiltonsche Funktion (3) hier erhält, sowie die daraus folgende Tatsache, daß keine Matrixelemente $(m\,|\,v\,|\,n)$ auftreten, denen wahre Streuprozesse entsprechen.

Es wird nun im Einklang mit dem allgemeinen Diracschen Schema

$$\Phi(m) = a(m)\,e^{-\frac{2\pi i}{h}W_m t} \tag{5'}$$

gesetzt. Zur Zeit $t = 0$ soll sich das Atom im Zustand J' befinden, während N'_s s-Photonen und keine anderen vorhanden sind. Für einen Zeitpunkt,

bis zu dem die $a(m)$ sich nur wenig von den Ausgangswerten verändert haben, folgt, wenn von Resonanzfällen abgesehen wird,

$$a(J''; 1_r, N_s' - 1) = -N_s'^{1/2} \left\{ \sum_{J'''} \frac{[\mu_r \boldsymbol{A}^r (J'' J''')] [\mu_s \boldsymbol{B}^s (J''' J')]}{E(J') - E(J''') + h\nu_s} + \frac{[\mu_s \boldsymbol{B}^s (J'' J''')] [\mu_r \boldsymbol{A}^r (J''' J')]}{E(J') - E(J''') - h\nu_r} \right\} \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}\gamma t} - 1}{\gamma}, \quad (6)$$

wobei $\gamma = E(J'') + h\nu_r - E(J') - h\nu_s$ gesetzt wurde. $a(J''; 1_r, N_s' - 1)$ bezieht sich auf einen Zustand, der durch Absorption eines s-Photons und Emission eines r-Photons entstanden ist. Dabei kann entweder der Absorptions- oder der Emissionsprozeß zuerst geschehen, wie aus den Zählern in $\sum_{J'''}$ ersichtlich ist; die J''' geben die Zwischenzustände des Atoms an. Aus (6) folgt in üblicher Weise die Wahrscheinlichkeit für die Streuung eines Photons der Polarisation $\boldsymbol{r}$ in den Raumwinkel $d\omega_r$ unter gleichzeitigem Übergang des Atoms in den Zustand J'':

$$\sigma_r d\omega_r \int |a(J'', 1_r, N_s' - 1)|^2 d\nu_r = \frac{4\pi^2}{h^2} t \left| \sum_{J'''} \right|^2 \sigma_r N_s' d\omega_r,$$

wo die $\sum_{J'''}$ dieselbe wie in (6) ist. Ferner folgt für die Frequenz des gestreuten Photons $\nu_r = [E(J') - E(J'')]/h + \nu_s$. Führen wir die Intensität $I_0 = h\nu_s^3 N_s'/c^2 \sigma_s$ ein, folgt als Intensität im Abstand R vom Atom der in der Richtung $\boldsymbol{n}_r$ gestreuten Strahlung mit der Polarisation $\boldsymbol{r}$:

$$I_r = \frac{I_0}{R^2} \frac{e^4 \nu_r^3}{\nu_s^3} \left| \sum_{J''} \left\{ \frac{[\boldsymbol{r} \boldsymbol{A}^r (J'' J''')] [\boldsymbol{s} \boldsymbol{B}^s (J''' J')]}{E(J') - E(J''') + h\nu_s} + \frac{[\boldsymbol{s} \boldsymbol{B}^s (J'' J''')] [\boldsymbol{r} \boldsymbol{A}^r (J''' J')]}{E(J') - E(J''') - h\nu_r} \right\} \right|^2. \quad (7)$$

In analoger Weise können die Streuprozesse zweiter Art, die aus zwei aufeinanderfolgenden Emissionsprozessen zusammengesetzt sind, behandelt werden.

Bei der Ableitung von (7) wurde die Rückwirkung der Streustrahlung auf das streuende System vernachlässigt, und es ist deshalb zu erwarten, daß dieselbe Formel auch ohne Quantisierung des Feldes* abgeleitet werden kann, unter Heranziehung der Ausdrücke für wellenmechanische Ladungs- und Stromdichte** in der Form, welche diese Ausdrücke in der Diracschen Theorie annehmen.

---

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 139, 1926; W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926; O. Klein, ebenda **41**, 407, 1927; O. Klein und Y. Nishina, ebenda **52**, 853, 1928.

** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc London (A) **118**, 351, 1928.

Im folgenden Teile von § 1 sollen m, n, s stationäre Zustände des Atoms bezeichnen. Für die Wellengleichung

$$\left[\frac{1}{c}\left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}+eV\right)+\varrho_1\sigma\left(\frac{h}{2\pi i}\nabla+\frac{e\mathfrak{A}}{c}\right)+\varrho_3 mc\right]\psi=0 \quad (8)$$

des durch die Lichtwelle

$$\mathfrak{A}=-\frac{c}{4\pi i\nu}\left[\mathfrak{E}_0 e^{2\pi i\nu\left(t-\frac{\mathfrak{n}\mathfrak{x}}{c}\right)}-\bar{\mathfrak{E}}_0 e^{-2\pi i\nu\left(t-\frac{\mathfrak{n}\mathfrak{x}}{c}\right)}\right]$$

gestörten Atoms werden in gewöhnlicher Weise approximative Lösungen

$$\psi_n e^{-\frac{2\pi i}{h}E_n t}+F_n e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n-h\nu)t}+F_n' e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n+h\nu)t} \quad (8')$$

gesucht, wobei ψ_n eine normierte Eigenfunktion für das ungestörte Atom ist. Setzt man für F_n die Entwicklung nach Eigenfunktionen

$$F_n=\sum_s F_{ns}\psi_s$$

an, folgt

$$F_{ns}=\frac{ec}{4\pi i\nu}\frac{\int\bar{\psi}_s\mathfrak{E}_0\varrho_1\sigma\psi_n e^{-\frac{2\pi i}{h}\mathfrak{x}\mathfrak{x}}d\tau}{E_n-E_s-h\nu}$$

mit $\mathfrak{x}=h\nu\mathfrak{n}/c$. F_n' erhält man durch Ersetzung von ν durch $-\nu$. Die wellenmechanische Stromdichte ist von der Form $ec\psi^*\varrho_1\sigma\psi$. Führt man hier die gestörten Wellenfunktionen (8') ein, findet man, daß der mit $\mathfrak{E}_0$ proportionale Teil der Stromdichte in der Form $\sum_n \mathfrak{J}_n$ geschrieben werden kann, wobei

$$\mathfrak{J}_n=\sum_{m}^{E_m<E_n+h\nu}(\mathfrak{J}_{nm}+\mathfrak{J}_{nm}^*)+\sum_{m}^{E_m<E_n-h\nu}(\mathfrak{J}_{mn}+\mathfrak{J}_{mn}^*), \quad (9)$$

$$\mathfrak{J}_{nm}=ec(\psi_n^*\varrho_1\sigma F_m+F_n'^*\varrho_1\sigma\psi_m)e^{\frac{2\pi i}{h}(E_n-E_m+h\nu)t},$$

und es wird dadurch möglich, die $\mathfrak{J}_{nm}$ (mit festem n) der einzelnen Komponenten der Sekundärstrahlung eines Atoms im Zustand n korrespondenzmäßig zuzuordnen†. Dadurch folgt, daß diejenige Komponente der Sekundärstrahlung, die den Übergang des Atoms vom Zustand n in den Zustand m entspricht, für große Abstände vom Atom in der Richtung $\mathfrak{n}'$ durch den reellen Teil des Dipolmoments††

$$\mathfrak{d}_{nm}=\frac{e^2c^2}{4\pi^2\nu\nu'}\sum_s\left[\frac{(\mathfrak{E}_0\mathfrak{A}_{ns})\mathfrak{A}'_{sm}}{E_s-E_n-h\nu}+\frac{\mathfrak{A}'_{ns}(\mathfrak{E}_0\mathfrak{A}_{sm})}{E_s-E_m+h\nu}\right]e^{\frac{2\pi i}{h}(E_n-E_m+h\nu)t} \quad (10)$$

† Vgl. O. Klein, l. c.

†† Diese Formel wurde ohne Ableitung vom Verfasser in ZS. f. Phys. **58**, 75, 1929 gegeben.

definiert ist, wobei $\nu' = \frac{(E_n - E_m)}{h} + \nu$ und

$$A_{ns} = \int \psi_n^* \varrho_1 \sigma e^{-\frac{2\pi i}{h} \varkappa x} \psi_s d\tau, \quad A'_{ns} = \int \psi_n^* \varrho_1 \sigma e^{\frac{2\pi i}{h} \varkappa' x} \psi_s d\tau \quad (10')$$

mit $\varkappa' = (E_n - E_m + h\nu)\, n'/c$. Den Streuprozessen zweiter Art entspricht in ähnlicher Weise die zweite Summe in (9). Man sieht leicht, daß (10) mit (7) im Einklang ist.

Es soll nun skizziert werden, wie bei Vernachlässigung von Relativitäts- und Spineffekten eine früher abgeleitete nichtrelativistische Streuformel aus (10) erhalten werden kann. Dabei wird angenommen, daß Anfangs- und Endzustand des Atoms beim Streuprozeß Zustände positiver Energie sind, so daß E_n und E_m von der Größenordnung mc^2 sind. Dagegen ist es notwendig, für die Zwischenzustände s sowohl solche positiver Energie ($E_s \sim mc^2$) als solche negativer Energie ($E_s \sim -mc^2$) in Betracht zu ziehen. Für positive Energiewerte wird $E = mc^2 + E'$ gesetzt, und für negative $E = -mc^2 - E'$. Wir setzen voraus, daß für alle in Betracht kommenden Zustände $|E'| \ll mc^2$ ist; ferner wird vorausgesetzt, daß $h\nu \ll mc^2$. Bezeichnen wir die Komponenten einer Eigenfunktion ψ der Diracschen Gleichungen mit ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4, sind für $E > 0$ ψ_1 und ψ_2, für $E < 0$ dagegen ψ_3 und ψ_4 als klein zu betrachten. Für ψ_3 und ψ_4 bzw. für ψ_1 und ψ_2 folgen dann in erster Annäherung Gleichungen vom Schrödingerschen Typus†. Die letzten Gleichungen entsprechen der Bewegung eines Elektrons $+e$ im Felde V.

Wir teilen die $\sum_s$ in (10) in $\sum^+$ und $\sum^-$ auf, wobei die erste Summe sich auf alle Zustände mit $E_s > 0$, die zweite auf alle Zustände mit $E_s < 0$ bezieht. In $\sum^-$ können wir für die Nenner annäherungsweise $-2mc^2$ setzen, und können dann mit Beibehaltung dieses konstanten großen Wertes der Nenner die Summation über alle Zustände s erstrecken, weil für positive E_s sämtliche Glieder in den Integranden der Ausdrücke (10') für A_{ns} usw. Komponenten kleiner Wellenfunktionen (vgl. oben) als Faktoren enthalten, wie man leicht mit Rücksicht auf die Diracschen Ausdrücke für ϱ_1 und σ bestätigt. Demnach folgt

$$\sum^- = -\frac{1}{2mc^2} \sum_s \{(E_0 A_{ns}) A'_{sm} + A'_{ns} (E_0 A_{sm})\}$$
$$= -\frac{E_0}{mc^2} \int \psi_n^* \psi_m e^{\frac{2\pi i}{h} (\varkappa' - \varkappa) x} d\tau, \quad (11)$$

† C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 654, 1928. Darwin untersucht den Fall $E \sim mc^2$, der Fall $E \sim -mc^2$ läßt sich in entsprechender Weise behandeln.

wobei die für einen beliebigen Vektor $\boldsymbol{A}$ gültigen Beziehungen

$$(\boldsymbol{A}\boldsymbol{\sigma})\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{A} - i\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{\sigma}, \quad \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{A}\boldsymbol{\sigma}) = \boldsymbol{A} + i\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{\sigma} \tag{12}$$

benutzt wurden. Zur Umformung von $\sum^{+}$ beachten wir, daß ψ_s und ψ_n^* die Gleichungen erfüllen

$$\Big(\frac{E_s + eV}{c} + \varrho_3 mc\Big)\psi_s + \frac{h}{2\pi i}\sum_{r=1}^{3}\varrho_1\sigma_r\frac{\partial\psi_s}{\partial x_r} = 0,$$

$$\psi_n^*\Big(\frac{E_n + eV}{c} + \varrho_3 mc\Big) - \frac{h}{2\pi i}\sum_{r=1}^{3}\frac{\partial\psi_n^*}{\partial x_r}\varrho_1\sigma_r = 0.$$

Wird die erste Gleichung von links mit $\psi_n^*\varrho_1\sigma_1$, die zweite von rechts mit $\varrho_1\sigma_1\psi_s$ multipliziert, folgt durch Addition, da $E_n + E_s + 2eV = 2mc^2$ gesetzt werden kann,

$$2mc\,\psi_n^*\varrho_1\sigma_1\psi_s = -\frac{h}{2\pi i}\Big[\psi_n^*\frac{\partial\psi_s}{\partial x_1} - \psi_s\frac{\partial\psi_n^*}{\partial x_1} + i\Big(\frac{\partial\psi_n^*\sigma_3\psi_s}{\partial x_2} - \frac{\partial\psi_n^*\sigma_2\psi_s}{\partial x_3}\Big)\Big],$$

folglich

$$\boldsymbol{A}_{ns} = -\frac{1}{mc}\int\Big[\psi_n^*\boldsymbol{p}\psi_s + \frac{h}{4\pi}\operatorname{rot}(\psi_n^*\boldsymbol{\sigma}\psi_s)\Big]e^{-\frac{2\pi i}{h}\boldsymbol{\varkappa}\boldsymbol{x}}d\boldsymbol{x} \text{ mit } \boldsymbol{p} = \frac{h}{2\pi i}\nabla. \tag{13}$$

Dabei ist eine partielle Integration ausgeführt. Ein mit $\boldsymbol{\varkappa}$ proportionales Glied kann dabei weggelassen werden, weil $\boldsymbol{E}_0\boldsymbol{n} = 0$. $\boldsymbol{A}'_{ns}$ erhält man durch Ersetzen von $\boldsymbol{\varkappa}$ mit $-\boldsymbol{\varkappa}'$. (Beachte, daß nur die auf $\boldsymbol{n}'$ senkrechte Komponente von $\boldsymbol{d}_{nm}$ in Betracht kommt.)

Das den Operator rot enthaltende Glied in (13) kann als eine Spinkorrektion aufgefaßt werden. Bis auf dieses Glied folgt aus (10), (11) und (13) der Form nach gerade die früher abgeleitete, auf die nichtrelativistische Schrödingersche Gleichung basierte Streuformel†.

Bei der Berechnung von (11) und (13) kommen wesentlich nur die 3- und 4-Komponenten der Wellenfunktionen ψ_n, ψ_m und ψ_s in Betracht, die als Lösungen nullter Näherung einiger von Darwin angegebenen approximativen Wellengleichungen†† gewählt werden können.

Gemäß (10) und (12) gibt $\sum^{-}$ gerade denjenigen Teil von $\boldsymbol{d}_{nm}$, der zur Beschreibung der Streuung von Röntgenstrahlen durch Atome am wichtigsten ist. Am schärfsten ist dies für die kohärente Streustrahlung von R. W. James in Manchester und seinen Mitarbeitern bewiesen. Dies zeigt in zwingender Weise die Notwendigkeit, in der Streuformel (10) Zustände negativer Energie zu berücksichtigen.

---

† I. Waller, ZS. f. Phys. **51**, 213, 1928; **58**, 75, 1929.

†† C. G. Darwin, l. c. Formel 4 : 2.

Für lange Wellen ist in (10′)

$$e^{-\frac{2\pi i}{h}\mathfrak{n}x} = e^{-\frac{2\pi i}{h}\mathfrak{n}'x} = 1$$

zu setzen. Dann folgt mit Anwendung der Diracschen Kontinuitätsgleichung

$$\mathfrak{A}_{ns} = \mathfrak{A}'_{ns} = \frac{2\pi i}{e h c}(E_n - E_s)\mathfrak{D}_{ns} \quad \text{mit} \quad \mathfrak{D}_{ns} = e\int x\,\psi_n^*\psi_s\,dx, \tag{14}$$

(10) kann dann in der Kramers-Heisenbergschen Form

$$\mathfrak{d}_{nm} = \sum_s\left[\frac{(\mathfrak{E}_0\mathfrak{D}_{ns})\mathfrak{D}_{sm}}{E_s - E_n - h\nu} + \frac{\mathfrak{D}_{ns}(\mathfrak{E}_0\mathfrak{D}_{sm})}{E_s - E_m + h\nu}\right]e^{\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m + h\nu)t} \tag{14′}$$

geschrieben werden. In (14′) geben diejenigen Glieder, wo s einen Zustand negativer Energie bezeichnet, nur einen kleinen Beitrag. Die Formel (14′) wurde im wesentlichen von Hargreaves† gegeben, der allerdings auf Zustände negativer Energie keine Rücksicht nahm.

§ 2. Ich gehe jetzt zur Behandlung des Problems der Streuung durch *freie* Elektronen nach der Diracschen Strahlungstheorie und der Diracschen relativistischen Mechanik über††. Dann ist in (1,) (2) und (3) $V = 0$ zu setzen. Die Schrödingersche Gleichung für das System Atom + Feld kann zunächst in der Form

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi(x N')}{\partial t} = H\Psi(x, N') \tag{15}$$

geschrieben werden, wobei H durch (3) und (2) gegeben ist.

Die Diracschen Gleichungen für das freie Elektron, die nach (1) mit $V = \mathfrak{A} = 0$ folgen, haben bekanntlich für jeden bestimmten Wert des Impulses $\mathfrak{p}$ vier linear unabhängige Lösungen

$$\psi^k(\mathfrak{p}x) = u^k(\mathfrak{p})\,e^{-\frac{2\pi i}{h}(E^k t - \mathfrak{p}x)}, \quad k = 1, 2, 3, 4, \tag{16}$$

von denen zwei, etwa $\psi^{(1)}$ und $\psi^{(2)}$, dem positiven Energiewert $E^{(1)} = E^{(2)} = c\sqrt{m^2c^2 + \mathfrak{p}^2}$, die anderen dagegen dem negativen Energiewert $E^{(3)} = E^{(4)} = -c\sqrt{m^2c^2 + \mathfrak{p}^2}$ entsprechen. Die $\psi^k(\mathfrak{p}x)$ ebenso wie die $u^k(\mathfrak{p})$ haben

† J. Hargreaves, Proc. Cambr. Phil. Soc. **25**, 329, 1924, Nr. 3.

†† Auf das Interesse dieser Erweiterung der Rechnungen des § 1 hat mir Professor W. Pauli freundlichst aufmerksam gemacht.

In einer nicht veröffentlichten Untersuchung hat Prof. W. Heisenberg schon gefunden, daß in dem Grenzfall, wo $h\nu_s/mc^2$ gegen eins vernachlässigt wird, die klassische Streuformel wegen der Zwischenzustände negativer Energie erhalten wird.

je vier Komponenten, die durch einen unteren Index bezeichnet werden. Wir nehmen an, daß die $u^k(\boldsymbol{p})$ gemäß

$$\sum_{l=1}^{4} u_l^{*k}(\boldsymbol{p})\, u_l^{k'}(\boldsymbol{p}) = h^{-3}\delta(k-k') \text{ bzw. } \sum_{k=1}^{4} u_l^{*k}(\boldsymbol{p}) u_{l'}^{k}(\boldsymbol{p}) = h^{-3}\delta(l-l') \quad (17)$$

normiert sind, wobei die späteren Gleichungen die Umkehrung der ersteren sind. Dann folgt, wenn über den ganzen Raum integriert wird,

$$\begin{aligned} &\int \psi^{*k}(\boldsymbol{p}\boldsymbol{x})\, \psi^{k'}(\boldsymbol{p}'\boldsymbol{x})\, d\boldsymbol{x} \\ &= \int \sum_l \psi_l^{*k}(\boldsymbol{p}\boldsymbol{x})\, \psi_l^{k'}(\boldsymbol{p}'\boldsymbol{x})\, d\boldsymbol{x} = \delta(k-k')\,\delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}'). \end{aligned} \quad (17')$$

Wenn allgemein für einen bestimmten Zeitpunkt t

$$\left.\begin{aligned} \psi(\boldsymbol{x}) &= \int \sum_k \alpha^k(\boldsymbol{p})\, u^k(\boldsymbol{p})\, e^{\frac{2\pi i}{h}\boldsymbol{p}\boldsymbol{x}}\, d\boldsymbol{p}, \\ \int |\psi(\boldsymbol{x})|^2\, d\boldsymbol{x} &= \int \sum_k |\alpha^k(\boldsymbol{p})|^2\, d\boldsymbol{p} = 1, \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

so gibt $|a^k(\boldsymbol{p})|^2 d\boldsymbol{p}$ die Wahrscheinlichkeit dafür an, zur Zeit t das Elektron in dem durch k und $d\boldsymbol{p}$ definierten Zustandsbereich anzutreffen.

Die $u_l^k(\boldsymbol{p})$ können folgendermaßen gewählt werden:

$$\left.\begin{array}{llll} u_1^{(1)} = -\gamma p_3 & u_2^{(1)} = -\gamma(p_1 + i p_2) & u_3^{(1)} = \gamma\left(\frac{E}{c} + mc\right) & u_4^{(1)} = 0 \\ u_1^{(2)} = -\gamma(p_1 - i p_2) & u_2^{(2)} = \gamma p_3 & u_3^{(2)} = 0 & u_4^{(2)} = \gamma\left(\frac{E}{c} + mc\right) \\ u_1^{(3)} = \gamma\left(\frac{E}{c} + mc\right) & u_2^{(3)} = 0 & u_3^{(3)} = \gamma p_3 & u_4^{(3)} = \gamma(p_1 + i p_2) \\ u_1^{(4)} = 0 & u_2^{(4)} = \gamma\left(\frac{E}{c} + mc\right) & u_3^{(4)} = \gamma(p_1 - i p_2) & u_4^{(4)} = -p_3 \end{array}\right\} \quad (19$$

mit

$$E = c\sqrt{m^2 c^2 + \boldsymbol{p}^2}, \quad \gamma = \frac{c\, h^{-3/2}}{\sqrt{2E(E + mc^2)}} \quad (19')$$

Wir führen nun in (15) $\boldsymbol{p}$ statt $\boldsymbol{x}$ als Variable ein, indem wir

$$\Psi^r(\boldsymbol{x} N') = \int \sum_k \Phi^k(\boldsymbol{p} N')\, u^k(\boldsymbol{p})\, e^{\frac{2\pi i}{h}\boldsymbol{p}\boldsymbol{x}}\, d\boldsymbol{p} \quad (19'')$$

setzen. Dann werden beide Seiten der Gleichung von links mit $u^l(\boldsymbol{p}') e^{-\frac{2\pi i}{h}\boldsymbol{p}'\boldsymbol{x}}$ multipliziert und ferner in bezug auf $\boldsymbol{x}$ integriert. Nach dem Fouriersatz folgt, wenn

$$A_{\boldsymbol{p}k}^{\boldsymbol{p}'l} = u^{*l}(\boldsymbol{p}')\, \varrho_1 \sigma\, u^k(\boldsymbol{p}) \cdot \left(\frac{e^2 h \nu_r}{2\pi c\, \sigma_r}\right)^{1/2} = \mu_r \quad (20)$$

gesetzt wird

$$\left[\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} + E^l(\boldsymbol{p}) + \sum_r N_r' h\nu_r\right]\Phi^l(\boldsymbol{p}\, N_r')$$
$$= h^3 \sum_r \sum_k \mu_r \left[N_r'^{1/2}\, r\boldsymbol{A}^{l\boldsymbol{p}}_{k,\boldsymbol{p}+\boldsymbol{\varkappa}_r}\Phi^k(\boldsymbol{p}+\boldsymbol{\varkappa}_r,\ N_r'-1)\right.$$
$$\left. + (N_r'+1)^{1/2}\, r\boldsymbol{A}^{l\boldsymbol{p}}_{k,\boldsymbol{p}-\boldsymbol{\varkappa}_r}\Phi^k(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{\varkappa}_r,\ N_r'+1)\right], \qquad (21)$$

was der Gleichung (4) bzw. (5) entspricht. Die von Null verschiedenen $(m\,|\,v\,|\,n)$ sind also

$$(l\,\boldsymbol{p}, N_r'+1\,|\,v\,|\,k, \boldsymbol{p}+\boldsymbol{\varkappa}_r, N_r') = \mu_r (N_r'+1)^{1/2}\, r\boldsymbol{A}^{l\boldsymbol{p}}_{k,\boldsymbol{p}+\boldsymbol{\varkappa}_r},$$
$$(l\,\boldsymbol{p}, N_r'-1\,|\,v\,|\,k, \boldsymbol{p}-\boldsymbol{\varkappa}_r, N_r') = \mu_r N_r'^{1/2}\, r\boldsymbol{A}^{l\boldsymbol{p}}_{k,\boldsymbol{p}-\boldsymbol{\varkappa}_r}. \qquad (21')$$

Die $a(m)$ können hier $a^k(\boldsymbol{p}N')$ geschrieben werden.

Wir nehmen nun an, zur Zeit $t = 0$ sei die Wellenfunktion des Elektrons durch (18) definiert, wobei $\psi_l(\boldsymbol{x})$ nur in einer gewissen Umgebung um $\boldsymbol{x} = 0$ von Null wesentlich verschieden sind, so daß sich das Elektron dann in der Nähe von $\boldsymbol{x} = 0$ befindet. Der Anfangszustand des Feldes soll wie früher dadurch gegeben sein, daß N_s' s-Photonen, und keine anderen vorhanden sind. Wir haben demnach für $t = 0$ $a^k(\boldsymbol{p}N') = \alpha^k(\boldsymbol{p})$ für beliebige $\boldsymbol{p}$, wenn N' den angegebenen Feldzustand bezeichnet; sonst ist $\alpha^k(\boldsymbol{p}N') = 0$.

Wenn nun t einen Zeitpunkt bedeutet, bis zu dem die $a(m)$ sich nur wenig verändert haben, finden wir durch Integration der Gleichungen für die $a(m)$ bis zur zweiten Näherung in der von Dirac angegebenen Weise und mit Rücksicht auf (21′)

$$a^{k'}(\boldsymbol{p}',\ 1_r,\ N_s'-1)$$
$$= -\mu_r \mu_s N_s'^{1/2} \sum_k B^{k'k}\, \alpha^k(\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{\varkappa}_r-\boldsymbol{\varkappa}_s)\,(e^{\frac{2\pi i}{h}\gamma t}-1)/\gamma \qquad (22)$$

mit

$$B^{k'k} = h^6 \sum_l \left\{ \frac{\left[r\boldsymbol{A}^{k'\boldsymbol{p}'}_{l,\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{\varkappa}_r}\right]\left[s\boldsymbol{A}^{l,\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{\varkappa}_r}_{k,\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{\varkappa}_r-\boldsymbol{\varkappa}_s}\right]}{E^k(\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{\varkappa}_r-\boldsymbol{\varkappa}_s) - E^l(\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{\varkappa}_r) + h\nu_s} \right.$$
$$\left. + \frac{\left[s\boldsymbol{A}^{k'\boldsymbol{p}'}_{l,\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{\varkappa}_s}\right]\left[r\boldsymbol{A}^{l,\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{\varkappa}_s}_{k,\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{\varkappa}_r-\boldsymbol{\varkappa}_s}\right]}{E^k(\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{\varkappa}_r-\boldsymbol{\varkappa}_s) - E^l(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{\varkappa}_s) - h\nu_r} \right| \qquad (22')$$

und

$$\gamma = E^{k'}(\boldsymbol{p}') + h\nu_r - E^k(\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{\varkappa}_r-\boldsymbol{\varkappa}_s) - h\nu_s. \qquad (22'')$$

Dabei sind auf der rechten Seite von (22) gewisse Glieder fortgelassen. Die Rechtfertigung dafür ist, daß in diesen Gliedern keine verschwindenden Nenner auftreten können, wie man leicht mit Anwendung der Beziehung $|E^l(\boldsymbol{p})| = c\sqrt{m^2c^2+\boldsymbol{p}^2}$ kontrolliert (l, $\boldsymbol{p}$ beliebig). Es wird vorausgesetzt,

daß der Anfangszustand ein Zustand positiver Energie ist, so daß, da $E^{(1)} = E^{(2)}$, γ von k nicht abhängt.

Nun gibt $|a^{k'}(\boldsymbol{p}', 1_r, N_s' - 1)|^2 d\boldsymbol{p}'$ die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Photons vom Zustand s in den Zustand r während der Zeit t bei gleichzeitigem Übergang des Elektrons in den Zustandsbereich $(k'\, d\boldsymbol{p}')$. Ferner gibt

$$\sigma_r d\boldsymbol{p}' d\omega_r \int |a^{k'}(\boldsymbol{p}', 1_r, N_s' - 1)|^2 d\nu_r \tag{23}$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, zur Zeit t das Streuelektron in $(k'\, d\boldsymbol{p}')$ und irgendein „gestreutes" Photon der Polarisation $\boldsymbol{r}$ im Raumwinkel $d\omega_r$ zu finden. Der im Integranden von (23) auftretende Faktor $4\gamma^{-2}\sin^2\frac{2\pi}{h}\gamma t$ hat unter gewöhnlichen Voraussetzungen ein scharfes Maximum für $\gamma = 0$. Wir führen in (23) γ als Integrationsvariable ein. Da nach (22″)

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\gamma}{d\nu_r} &= h\,\Delta_r^k(\boldsymbol{p}) \quad \text{mit} \quad \Delta_r^k(\boldsymbol{p}) = 1 - \frac{c}{E^k(\boldsymbol{p})}\,\boldsymbol{p}\,\boldsymbol{n}_r, \\ \boldsymbol{p} &= \boldsymbol{p}' + \boldsymbol{\varkappa}_r - \boldsymbol{\varkappa}_s, \end{aligned}\right\} \tag{23'}$$

folgt als Wert von (23)

$$t\,\frac{4\pi^2\sigma_r\mu_r^2\mu_s^2 N_s'}{h^2\Delta_r^k(\boldsymbol{p})}\,\Big|\sum_k B^{k'k}\alpha^k(\boldsymbol{p})\Big|^2 d\boldsymbol{p}'\, d\omega_r, \tag{23″}$$

die Bedingung $\gamma = 0$ gibt

$$E^{k'}(\boldsymbol{p}') + h\nu_r = E^k(\boldsymbol{p}) + h\nu_s. \tag{24}$$

Die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Streuung eines Photons der Polarisation r in den Raumwinkel $d\omega_r$ finden wir durch Integration von (23″) über den ganzen $\boldsymbol{p}'$-Raum und Summation in bezug auf k'. Im Integral führen wir $\boldsymbol{p} = \boldsymbol{p}' + \boldsymbol{\varkappa}_r - \boldsymbol{\varkappa}_s$ als Integrationsvariable ein. Für die Funktionaldeterminante finden wir mit Rücksicht auf (24)

$$\frac{d\boldsymbol{p}'}{d\boldsymbol{p}} = \frac{\Delta_r^k(\boldsymbol{p})}{\Delta_r^{k'}(\boldsymbol{p}')} = \frac{\nu_r}{\nu_s}\,\frac{E^{k'}(\boldsymbol{p}')\,\Delta_r^k(\boldsymbol{p})}{E^k(\boldsymbol{p})\,\Delta_s^{k'}(\boldsymbol{p})}, \tag{25}$$

wobei die letzte Umformung aus der letzten Gleichung (23′) und (24) folgt †. Ferner folgt

$$\left.\begin{aligned} I^{k'k} = h^6 \sum_{l=1}^{4} \Bigg| &\frac{[u^{*k'}(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_s - \boldsymbol{\varkappa}_r)\,\varrho_1\,\sigma\,\boldsymbol{r}\,u^l(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_s)]\,[u^{*l}(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_s)\,\varrho_1\,\sigma\,\boldsymbol{s}\,u^k(\boldsymbol{p})]}{E^k(\boldsymbol{p}) - E^l(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_s) + h\nu_s} \\ + &\frac{[u^{*k'}(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_s - \boldsymbol{\varkappa}_r)\,\varrho_1\,\sigma\,\boldsymbol{s}\,u^l(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{\varkappa}_r)]\,[u^{*l}(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{\varkappa}_r)\,\varrho_1\,\sigma\,\boldsymbol{r}\,u^k(\boldsymbol{p})]}{E^k(\boldsymbol{p}) - E^l(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{\varkappa}_r) - h\nu_r} \Bigg| \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

† Vgl. W. Gordon, l. c.

Es wird nun die Rechnung auf den Fall spezialisiert, wo die $a^k(\boldsymbol{p})$ nur in der Nähe von $\boldsymbol{p} = 0$ von Null wesentlich verschieden sind. Dies bedeutet, daß wir die Streuung durch ein anfangs ruhendes Elektron betrachten. Ferner wird vorausgesetzt, daß auch der Endzustand $(k'\boldsymbol{p}')$ des Elektrons ein Zustand positiver Energie ist. Für die Zwischenzustände $(l,\ \boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_s)$ und $(l,\ \boldsymbol{p} - \boldsymbol{\varkappa}_r)$ kommen auch Zustände negativer Energie in Betracht. Mit Einführung der Intensität I_0 der „einfallenden" Strahlung wie in § 1 folgt demnach als Intensität der in der Richtung n_r gestreuten Strahlung mit der Polarisation $\boldsymbol{r}$ und für einen Punkt im großen Abstand R von $\boldsymbol{\varkappa} = 0$,

$$I_r = \frac{I_0}{R^2} \frac{e^4 \nu_r E(\boldsymbol{p}')}{\nu_s^3 m c^2} \sum_{k'=1}^{2} \int \left| \sum_{k=1}^{2} B^{k'k} a^k(\boldsymbol{p}) \right|^2 d\boldsymbol{p}, \tag{27}$$

wobei $B^{k'k}$ durch (26) mit $\boldsymbol{p} = 0$ gegeben ist und ferner nach (18) und (23′)

$$\int \sum_{k=1}^{2} |a^k(\boldsymbol{p})|^2 d\boldsymbol{p} = 1, \quad \boldsymbol{p}' = \boldsymbol{\varkappa}_s - \boldsymbol{\varkappa}_r$$

ist. Zur Ermittlung der Totalintensität der Streustrahlung hat man I_r für zwei aufeinander senkrechte Richtungen $\boldsymbol{r}$ zu berechnen und die Resultate zu addieren.

Wir werden zunächst einen einfacheren Ausdruck für die Größe $B^{k'k}$ suchen. Wird

$$a^l = \frac{u^{*l}(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_s)\, \varrho_1\, \boldsymbol{\sigma}\, \boldsymbol{s}\, u^k(\boldsymbol{p})}{E^k(\boldsymbol{p}) - E^l(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_s) + h\nu_s}, \quad b^l = \frac{u^{*l}(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{\varkappa}_r)\, \varrho_1\, \boldsymbol{\sigma}\, \boldsymbol{r}\, u^k(\boldsymbol{p})}{E^k(\boldsymbol{p}) - E^l(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{\varkappa}_r) - h\nu_r}$$

gesetzt, folgt nach (17)

$$\sum_{l=1}^{4} a^l [E^k(\boldsymbol{p}) - E^l(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_s) + h\nu_s]\, u^l(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_s) = h^{-3}\, \varrho_1\, \boldsymbol{\sigma}\, \boldsymbol{s}\, u^k(\boldsymbol{p}).$$

und daraus, weil $u^l(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_s)$ eine Lösung der Diracschen Gleichung für freie Elektronen ist,

$$[E^k(\boldsymbol{p}) + h\nu_s + c\, \varrho_1\, \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_s) + \varrho_3 m c^2] \sum_l a^l u^l(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_s)$$
$$= c h^{-3}\, \varrho_1\, \boldsymbol{\sigma}\, \boldsymbol{s}\, u^k(\boldsymbol{p}).$$

Wir multiplizieren diese Gleichung von links mit

$$-E^k(\boldsymbol{p}) - h\nu_s + c\, \varrho_1\, \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_s) + \varrho_3 m c$$

und finden

$$\sum_l a^l u^l(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_s) = h^{-3} \frac{\boldsymbol{\varkappa}_s \varrho_1 \boldsymbol{\sigma}\, \boldsymbol{s} - i\, \boldsymbol{\sigma}\, \boldsymbol{\varkappa}_s \times \boldsymbol{s} - 2\, \boldsymbol{p}\, \boldsymbol{s}}{2\, E^k(\boldsymbol{p})\, \boldsymbol{\varkappa}_s\, \Delta_s^k(\boldsymbol{p})}\, u^k(\boldsymbol{p}), \tag{28}$$

wobei die Diracsche Formel $(\sigma A)\,(\sigma B) = AB + i\sigma(A \times B)$, wo A und B beliebige Vektoren sind, benutzt wurde, ferner die Tatsache, daß die $u_k(p)$ Lösungen der Diracschen Gleichungen sind. Ebenso folgt

$$\sum_{l=1}^{4} b^l u^l(p - \varkappa_r) = h^{-3}\,\frac{\varkappa_r \varrho_1 \sigma r - i\sigma(\varkappa_r \times r) + 2 p r}{2 E^k(p)\,\varkappa_r \Delta_r^k(p)}\,u^k(p). \quad (28')$$

Dadurch sind die in (26) auftretenden Summationen in bezug auf l ausgeführt. Es folgt nun leicht unter Benutzung von bekannten Vektorformeln im Falle $p = 0$

$$B^{k'k} = \frac{h^{-3}}{2 m c^2}\,u^{*k'}(\varkappa_s - \varkappa_r)\,\omega\,u^k(0),$$

wo ω eine vierdimensionale Matrix bedeutet:

$$\omega = 2 r s + i \varrho_1 (s \times r)(n_r - n_s) + [\varrho_1 \sigma (n_r + n_s)]\, s r - \varrho_1 \sigma r (s n_r) - \varrho_1 \sigma s (r n_s) \quad (29)$$

Wir legen nun die x_1-Achse in die Richtung n_s und die x_3-Achse senkrecht zur Ebene (n_r, n_s). n_r liegt dann in der $x_1 x_2$-Ebene und soll mit der x_1-Achse, d. h. mit n_s, den Winkel φ bilden. s liegt in der $x_2 x_3$-Ebene und soll mit der x_3-Achse den Winkel ϑ bilden. Dann wird die Matrix ω für $r \parallel 0\,x_3$ und $r \perp 0\,x_3$ berechnet. Gemäß (29) wird

$$\sum_k B^{k'k}\,\alpha^k(p) = \frac{h^{-3}}{2 m c^2}\,u^{*k'}(\varkappa_s - \varkappa_r)\,\omega \sum_{k=1}^{2} \alpha^k(p)\,u^k(0).$$

Nach (19) können als Komponenten von $u = \sum_k \alpha^k(p)\,u^k(0)$ gewählt werden:

$$u_1 = 0, \quad u_2 = 0,$$
$$u_3 = \alpha^{(1)}\gamma_0\,2 m c, \quad u_4 = \alpha^{(2)}\gamma_0\,2 m c \quad \text{mit} \quad \gamma_0 = \frac{h^{-3/2}}{2 m c}.$$

Für die Endzustände des Elektrons folgt nach (19) wenn $k' = 1$:

$$u_1^{(1)} = 0, \quad u_2^{(1)} = \gamma'(\varkappa_r e^{i\varphi} - \varkappa_s), \quad u_3^{(1)} = \gamma'\left(m c + \frac{E'}{c}\right), \quad u_4^{(1)} = 0,$$

und wenn $k' = 2$:

$$u_1^{(2)} = 0, \quad u_2^{(2)} = \gamma'(\varkappa_r e^{-i\varphi} - \varkappa_s), \quad u_3^{(2)} = 0, \quad u_4^{(2)} = \gamma'\left(m c + \frac{E'}{c}\right)$$

mit

$$\gamma' = \frac{c\,h^{-3/2}}{\sqrt{2 E'(E' + m c^2)}}, \quad E' = c\sqrt{m^2 c^2 + (\varkappa_s - \varkappa_r)^2},$$
$$\varkappa_r = \frac{h \nu_r}{c}, \quad \varkappa_s = \frac{h \nu_s}{c}.$$

Mit Anwendung der aus der letzten Gleichung (23′) und aus (24) folgenden Beziehung $mc(\varkappa_s - \varkappa_r) = \varkappa_s \varkappa_r (1 - \cos\varphi)$ findet man nun nach kurzer Rechnung für $k' = 1$, wenn

$$\boldsymbol{r} \perp 0z\colon \sum_k B^{1k} \alpha^k(\boldsymbol{p}) = -\frac{\sigma(\varphi)}{2\sqrt{E' m c^2 \varkappa_r \varkappa_s}} [\alpha^{(1)}(\varkappa_s + \varkappa_r) e^{i\varphi} \cos\vartheta + i\alpha^{(2)}(\varkappa_s - \varkappa_r)\cos\vartheta],$$

$$\boldsymbol{r} \parallel 0z\colon \sum_k B^{1k} \alpha^k(\boldsymbol{p}) = -\frac{\sigma(\varphi)}{2\sqrt{E' m c^2 \varkappa_r \varkappa_s}} [-\alpha^{(1)}(\varkappa_r e^{i\varphi} + \varkappa_s e^{-i\varphi})\sin\vartheta + i\alpha^{(2)}(\varkappa_s - \varkappa_r)\cos\vartheta],$$

wobei $\sigma(\varphi)$ die Größe $(\varkappa_r e^{i\varphi} - \varkappa_s)(e^{i\varphi} - 1)$, dividiert durch deren absoluten Betrag, bedeutet. Die Werte von (30) für $k' = 2$ folgen dann, wenn bzw. in den angegebenen Formeln für $k' = 1$ $\alpha^{(1)}$ und $\alpha^{(2)}$ vertauscht werden und φ durch $-\varphi$ ersetzt wird. Demnach folgt

$$\sum_{\substack{\boldsymbol{r} \parallel 0z \\ \boldsymbol{r} \perp 0z}} \sum_{k'=1}^{2} \left| \sum_{k=1}^{2} B^{k'k} \alpha^k(\boldsymbol{p}) \right|^2 = \frac{|\alpha^{(1)}(\boldsymbol{p})|^2 + |\alpha^{(2)}(\boldsymbol{p})|^2}{4 E' m c^2 \nu_r \nu_s} [\nu_s^2 + \nu_r^2 - 2\nu_r \nu_s \cos^2(\boldsymbol{s}\,\boldsymbol{n}_r)]$$

und dann nach (27) und (27′) für die Totalintensität der Streustrahlung in der Richtung $\boldsymbol{n}_r$

$$I = \frac{I_0}{R^2} \frac{e^4}{2 m^2 c^4} \frac{\nu_r^3}{\nu_s^3} \left[\frac{\nu_s}{\nu_r} + \frac{\nu_r}{\nu_s} - 2\cos^2(\boldsymbol{s}\,\boldsymbol{n}_r) \right],$$

d. h. die Formel von Klein und Nishina. Man verifiziert leicht, daß I von der oben getroffenen speziellen Wahl der beiden unabhängigen Wellenfunktionen des Endzustandes sowie der beiden aufeinander senkrechten Richtungen $\boldsymbol{r}$ unabhängig ist.

Die eben ausgeführte Rechnung zeigt, daß es notwendig ist, sowohl die Zwischenzustände positiver Energie wie diejenigen negativer Energie zu berücksichtigen. Eine genauere Untersuchung zeigt, daß der relative Beitrag der entsprechenden beiden Arten von doppelten Streuprozessen zur Intensität der Streustrahlung wesentlich von der Frequenz der ν_s der einfallenden Strahlung abhängt. Ferner zeigt es sich, daß in dem Falle, wo $h\nu_s/mc^2$ gegen Eins vernachlässigt werden kann, nur die Zwischen-

zustände negativer Energie in Betracht kommen. Es ergibt sich dann die klassische Streuformel entsprechend den Ergebnissen des § 1.

Anmerkung bei der Korrektur. Aus einer eben veröffentlichten Untersuchung* von R. Oppenheimer folgt, daß die Gleichungen (4) auch aus der Heisenberg-Paulischen relativistischen Quantentheorie folgen, in dem Spezialfall, wo nur ein Elektron vorhanden ist, und wenn die unendlich große elektrostatische Eigenenergie des Elektrons gestrichen wird.

* J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 461, 1930.

Eine elektroosmotische Theorie des elektrolytischen Gleichrichters.

Von **A. Dobiaš, L. Kramp** und **O. Lebedinskaja** in Leningrad.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1930.)

Die hier vorgebrachte Theorie erblickt das Wesen der elektrolytischen Ventilwirkung in elektroosmotischen Verschiebungen des Elektrolyten in den Poren der isolierenden festen Haut an der metallischen Elektrode. In der aktiven Phase führt eine derartige Verschiebung unmittelbaren Kontakt herbei, in der passiven Phase haben wir einen Kondensator mit veränderlicher Kapazität vor uns. Es wird der Parallelismus zwischen den elektroosmotischen Eigenschaften des Elektrolyten und seiner gleichrichtenden Wirkung verfolgt, desgleichen der Einfluß der Viskosität. Oszillogramme werden angeführt und erörtert.

Vor einigen Jahren wurde seitens eines von uns eine Untersuchung über einen elektrolytischen Aluminiumgleichrichter veröffentlicht*.

Die Erscheinung besteht darin, daß Aluminium, als eine der beiden Elektroden im Elektrolyten verwendet, den Strom nur in einer Richtung durchläßt, welche wir als die „aktive" bezeichnen werden. Beim Übergang zur „passiven" Richtung wird die Durchlässigkeit der Elektrode stark herabgesetzt.

Wird eine solche Elektrode in einen Wechselstromkreis eingeschaltet, so kommt von den beiden Halbperioden nur die eine, die „aktive", zur Geltung, und wir erhalten einen pulsierenden einseitig gerichteten Strom. Daher die Bezeichnung eines derartigen Voltameters als „Gleichrichter".

In Elektrolyten, welchen eine ausgesprochene Ventilwirkung eigen ist, erscheint als aktive Richtung diejenige, bei welcher das Al als Kathode auftritt, d. h. der Strom innerhalb der Flüssigkeit auf das Al gerichtet ist.

Die obenerwähnte Untersuchung, unter unzulänglichen Laboratoriumsverhältnissen ausgeführt, ließ den Autor seinerzeit unbefriedigt. Neuerdings, da uns die notwendigen Instrumentalmittel zur Verfügung stehen, vor allem ein Oszillograph, für dessen Überlassung wir dem Optischen Staatsinstitut unseren Dank auszusprechen haben, wurde es uns möglich, die Untersuchung zu vervollständigen und auszudehnen.

Da genannte Arbeit in einer wenig zugänglichen Zeitschrift veröffentlicht wurde, so blieb sie sogar den sich besonders dafür interessierenden Kreisen

---

* A. Dobiaš, Mémoires de l'Institut Agronomique de l'Empereur Pierre I à Voronège, Bd. III, 1908.

unbekannt. Dadurch sehen wir uns veranlaßt, in der heutigen Darlegung unserer erweiterten Untersuchung auf die für jene frühere Arbeit maßgebenden Ausführungen zurückzugreifen.

Unter den zahlreichen verschiedenartigen Theorien, die zur Aufklärung der uns interessierenden Erscheinungen aufgestellt wurden, kommt in erster Linie für ihre Vollständigkeit und Abgeschlossenheit die von Güntherschulze* in einer langen Reihe von Abhandlungen niedergelegte Theorie in Betracht.

Der von Güntherschulze vorgeschlagenen Erklärung liegt ein gewisser Elektronenprozeß zugrunde. In seinen wesentlichen Umrissen gestaltet sich der betreffende Mechanismus folgendermaßen. Aluminium, in einem entsprechenden Elektrolyten als Anode formiert (meistens dient dazu eine Lösung von Borax oder doppeltkohlensaurem Natrium), wird mit einer porösen isolierenden Schicht überdeckt, welche als aus Al_2O_3 bestehend angenommen wird. In den Poren dieser Haut ist ein adsorbiertes und stark verdichtetes Gas eingeschlossen. Das Gas ist in solchem Maße verdichtet, daß sein Volumen weiterhin von den durch die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen Elektrolyten und Elektrode bedingten Schwankungen des Druckes unbeeinflußt bleibt. Demgemäß haben wir ein stabiles unbewegliches System vor uns, aus voneinander durch eine dünne Gasschicht getrennter Elektrode und Elektrolyt bestehend.

Ferner werden die beiden folgenden Annahmen gemacht:

1. Auf Grund gewisser Daten läßt sich schließen, daß bei sehr großer Annäherung von zwei metallischen Elektroden zwischen ihnen die Entstehung eines Stromes möglich wird, selbst bei weit geringerer Potentialdifferenz als derjenigen, welche als Mindestspannung der Funkenentladung gilt.

2. Es wird angenommen, daß ein solcher Strom durch Vermittlung von aus der metallischen Kathode fortgerissenen Elektronen zustande kommt. Da der Elektrolyt jedoch keine freien Elektronen hat, kann in der passiven Richtung kein Strom entstehen.

Diese Theorie hat gegenüber den bisherigen chemischen Theorien den großen Vorzug, daß sie zum ersten Male sich zur Erklärung der Er-

* Günther Schulze, Ann. d. Phys. **21**, 929, 1906; **22**, 543, 1907; **23**, 226, 1907; **24**, 43, 1907; **25**, 775, 1908; **26**, 372, 1908; **28**, 787, 1909; **31**, 1053, 1910; **34**, 657, 1911; **41**, 593, 1913; **44**, 1106, 1914; ZS. f. Elektrochem. **14**, 333, 1908; **18**, 22, 326, 1912. Günther Schulze und R. Lindemann, Phys. ZS. **15**, 254, 1914. A. Günther-Schulze, Ann. d. Phys. **65**, 223, 1921; ZS. f. Phys. **6**, 237, 1921; **9**, 225, 1922. A. Günther-Schulze und E. Alberti, Phys. ZS. **23**, 188, 1922. A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **40**, 876, 1927.

scheinungen eines Mechanismus bedient, welcher der Mehrheit der die Ventilwirkung ausübenden Elektrolyte gemeinsam ist, und daß dieser Mechanismus, wie das bei allen Elektronenmechanismen der Fall ist, von aller Trägheit frei auf die Schwankungen der von außen wirkenden Spannung reagiert, welche Eigentümlichkeit für die Arbeit der elektrolytischen Gleichrichter bezeichnend ist und auf Grund der chemischen Theorien keine Erklärung fand.

Dabei sind jedoch die beiden zugrunde gelegten Annahmen keineswegs einwandfrei. Überdies läßt die Theorie die jedem einzelnen Elektrolyten anhaftenden Eigentümlichkeiten allzusehr außer acht. Ihr zufolge soll die chemische Eigenart des Elektrolyten bloß im ersten Stadium bei Formierung der Elektroden zum Vorschein kommen, wodurch der Betrag der Maximalspannung bestimmt wird, die die isolierende Schicht auszuhalten vermag. Übrigens läßt sich auch der Einfluß des Elektrolyten auf den Betrag der sogenannten Mindestspannung verfolgen*. Auf diese Erscheinung wollen wir später zurückkommen. Sobald die Elektrode formiert ist, wird der Elektrolyt zu einer der beiden festen unbeweglichen Elektroden, welche den Elektronenstrom von der metallischen Kathode in passiver Weise aufnehmen. Von hier ab bleibt seine spezifische Eigenart unberücksichtigt.

Diese Behandlungsweise dürfte dem wirklichen Sachverhalt nicht völlig gerecht werden, und wir möchten hier eine Theorie vorschlagen, welche unseres Erachtens die Universalität und Trägheitslosigkeit des den Ventileffekt bewirkenden gleichrichtenden Mechanismus mit einer sachgemäßen Berücksichtigung der spezifischen Eigenart des Elektrolyten in ihrem Einfluß auf den Gesamtverlauf des Vorgangs verbindet.

Die hier gebotene Theorie könnten wir als eine elektroosmotische charakterisieren.

Dieser Anschauung gemäß bleibt der Elektrolyt auch nach abgeschlossener Formierung der Elektrode durchaus nicht passiver Teilnehmer des Prozesses. In die Poren der isolierenden Haut des in den Wechselstromkreis eingeschalteten Gleichrichters eingefügt, pulsiert er darin unter dem Einfluß von zwei Kräften, der elektrostatischen Anziehungskraft zur metallischen Elektrode und des elektroosmotischen Druckes, welcher seine Richtung mit derjenigen des Stromes ändert. Als die aktive Richtung wird diejenige bezeichnet, bei welcher der Elektrolyt unter dem

* Mindestspannung heißt diejenige Spannung, die in der aktiven Richtung erreicht sein muß, ehe das Ventil durchlässig wird. Vgl. Günther Schulze, Ann. d. Phys. **41**, 593, 1913.

beiderseitigen koordinierten Drucke der genannten Kräfte sich der Elektrode bis zu direkter Berührung nähert. Bei Richtungsänderung des Stromes geraten elektrostatische Anziehung und elektroosmotische Ausstoßung in Antagonismus. Bei Vorhandensein von die Elektroosmose begünstigenden Bedingungen kann eine Abtrennung des Elektrolyten von der Elektrode erfolgen, mit daraus sich ergebender Unterbrechung des Stromes. Diese Richtung ist die passive oder Sperrichtung.

Eine solche Deutung wird uns durch nachfolgende Beobachtung nahegelegt. Nehmen wir zwei identische Elektroden, z. B. Kohle- oder Platinzylinder; wickeln wir den einen in eine dichte Papierhülle. Dann bemerken wir, daß ein solches System von in verschiedene Elektrolyte versenkten Elektroden eine ausgesprochene Polarität aufweist, verschieden gerichtete Ströme in ungleicher Weise durchlassend. In Elektrolyten, die unter dem Einfluß des Stromes durch das Papier stromabwärts sich fortbewegen (normale Erscheinung), wird die aktive Richtung diejenige sein, bei welcher die eingehüllte Elektrode als Kathode auftritt. Bei Richtungsänderung wird die Stromstärke um ein Vielfaches verringert (um mehrere zehn- und sogar hundertmal). Wenn man Elektrolyte nimmt, welche dem Papier gegenüber eine umgekehrte Elektroosmose aufweisen (in erster Linie eine Lösung von $AlCl_3$), so schlägt die aktive Stromrichtung in die entgegengesetzte um. Das Intensitätsverhältnis von aktivem zu passivem Strom ist wie zuvor von mehrmal zehnfacher Größenordnung. Eine Reihe von Kontrollversuchen mit in porösen Ton eingebettetem Quecksilber hat dargetan, daß wir hier wirklich einen Fall von elektroosmotischer Verschiebung des Elektrolyten in den Poren des Tons vor uns haben. Bei aktiver Stromrichtung dringt der Elektrolyt in das poröse Gefäß und schwimmt über dem Quecksilber auf. Dabei entspricht allerdings der groben Einfachheit des Modells ein primitiv einfacher Charakter unseres Ventilmechanismus. Mehrere Sekunden, ja sogar Minuten sind erforderlich, um einen für die jeweilige Stromrichtung typischen Sachverhalt herbeizuführen.

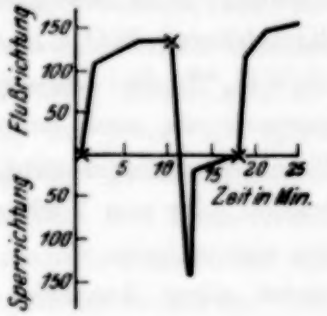


Fig. 1.
Veränderung der Stromstärke mit der Zeit beim Übergang von der Flußrichtung zur Sperrichtung. (Die Stromstärke ist in willkürlichem Maße angegeben.)

Fig. 1 stellt „das Oszillogramm" eines solchen „Gleichrichters" dar. Es ist merkwürdig, daß unmittelbar nach Umschaltung in die passive Richtung nicht Verminderung, sondern Steigerung der Stromstärke beobachtet wird und nur im Laufe der Zeit der Abfall eintritt.

Aus dem Gesagten entspringt die Problemstellung, einem Parallelismus zwischen Intensität und Richtung der Ventilwirkung und elektroosmotischem Verhalten der verschiedenen Elektrolyten nachzuspüren. In dieser Hinsicht verfügen wir über eine zahlreiche, wenn auch bei weitem nicht widerspruchslose Literatur*.

Größe und Vorzeichen der elektroosmotischen Verschiebung werden sowohl von den Eigenschaften des Diaphragmas als auch von denjenigen des Elektrolyten beeinflußt. Reines Wasser wird der großen Mehrzahl der Diaphragmen gegenüber stromabwärts verschoben, den „normalen Effekt" aufweisend. Ebensogut normal ist die Elektroosmose für alle Elektrolyte in bezug auf Diaphragmen von saurem Charakter, z. B. von Kieselsäure $SiO_2 n H_2O$, Antimonsäureanhydrid Sb_2O_5, Wolframsäure H_2WO_4**. Bei Diaphragmen von basischem Charakter dagegen ist sowohl normale als auch umgekehrte Elektroosmose zu verzeichnen. Letztere Erscheinungsform wird von einer Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration oder von Vorhandensein in der Lösung von mehrwertigen Kationen bei einwertigem Anion begünstigt. Einen derartigen basischen Charakter bietet allem Anschein nach gerade das Al_2O_3-Diaphragma, für welches schwache Alkalilösungen direkte Elektroosmose, schwache Säurelösungen dagegen (HCl und HNO_3) umgekehrte Elektroosmose aufweisen***. Auch ist zu erwarten, daß die Salze $AlCl_3$, $Th(NO_3)_4$, $FeCl_3$ umgekehrte Elektroosmose ausüben werden.

Aus Gesagtem erhellt, daß zur umgekehrten gleichrichtenden Wirkung geeignete Elektrolyte innerhalb der Gruppe von Säuren und von Salzen mehrwertiger Kationen zu suchen sind, für welche schon bei schwacher Konzentration der isoelektrische Punkt durchschritten ist. Dabei sind hohe Konzentrationen noch aus dem anderen Grunde zu meiden, daß mit Steigerung der elektrischen Leitungsfähigkeit der Potentialgradient am Elektrolyten entlang abnimmt, was seinerseits eine nachteilige Rückwirkung auf die Erscheinungen der Elektroosmose ausübt. Auf eine Abschwächung der Elektroosmose bei hohen Konzentrationen wird auch von Hepburn**** hingewiesen, wobei sie einer Abnahme

* Kompetente und zuverlässige Übersicht der diesbezüglichen Literatur ist in v. Smoluchowskis Aufsatz im Graetzschen Handb. d. Elektrizität und d. Magnetismus **2**, 403, 1914 und in den Büchern: Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1923, und Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, 2. Aufl., Teil I, Berlin 1922.

** S. Glixelli, Bull. de Cracovie (A) 1917, S. 102.

*** J. Perrin, Journ. chim. phys. **2**, 601, 1904; **3**, 50, 1905.

**** Proc. Phys. Soc. London **38**, 368—377, 1926, Nr. 5; **39**, 99—107, 15. Februar 1927.

der Ladung und der Dicke der Helmholtzschen Doppelschicht zugeschrieben wird.

Wie Remy* gezeigt hat, kompliziert sich die Erscheinung der Elektroosmose mit der elektrolytischen Wasserüberführung. Unter letzterer wird der Wassertransport verstanden, der auf Mitnahme des Wassers durch die wasserumhüllten Ionen des Elektrolyten beruht. Bei geringen Ionenkonzentrationen wird diese Wasserüberführung im Vergleich zur Elektroosmose im allgemeinen vernachlässigt werden können. In konzentrierteren Lösungen dagegen kann sie bedeutende Beträge erreichen.

Dieser Umstand ist für die hier vertretene Theorie von nicht unerheblicher Bedeutung. Die Erscheinung der Elektroosmose, als zur Kategorie der Kapillarprozesse gehörig, zeigt, wie weiter unten erhellen wird, eine genügende Trägheitslosigkeit. Demgegenüber gehört die Erscheinung der elektrolytischen Wasserüberführung zu jener Kategorie der Ionenprozesse, welchen eine zur Erklärung der gleichrichtenden Wirkung des Al unannehmbare Langsamkeit eigen ist. Auf diese Weise fügt es sich, daß, inwiefern die Erscheinung der reinen Elektroosmose von derjenigen des Wassertransports mit den wasserumhüllten Ionen im Falle der entgegengesetzten Richtung der beiden maskiert wird, auch die Arbeit des Gleichrichters in Hinsicht auf Schärfe und Präzision beeinträchtigt wird.

Um allen diesen Dingen gerecht zu werden, wählten wir bei unseren Experimenten solche Lösungskonzentrationen, für welche der Elektrolyt bei relativ geringer elektrolytischer Wasserüberführung und ausreichendem Leitungsvermögen eine beträchtliche Elektroosmose ausüben sollte. Bei unseren Experimenten stießen wir auf folgende Schwierigkeit. Die oben erwähnten Elektrolyte sind bei passiver Stromrichtung nicht imstande, eine selbständige isolierende Membran zu bilden. Infolgedessen war man darauf angewiesen, die Formierung zunächst in einem der sonst dazu gebräuchlichen Elektrolyten auszuführen (Borax oder doppeltkohlensaures Natrium) und daraufhin erst die formierte und sorgfältig abgespülte Elektrode in dem uns interessierenden Elektrolyten zu untersuchen.

Die Erscheinung der Gleichrichtung bei solchem Sachverhalt läßt sich gewöhnlich bloß am Anfang des Experimentes mit Deutlichkeit beobachten. Im Laufe der Zeit wird augenscheinlich die isolierende Haut zerstört und die Ventilwirkung abgeschwächt.

Zum Zwecke einer vorläufigen Prüfung wurde folgendes Verfahren angewandt. Ein Wechselstrom, durch das zu prüfende Voltameter durch-

* ZS. f. phys. Chem. **89**, 467 und 529, 1915; ZS. f. Elektrochem. **19**, 365, 1913; ZS. f. phys. Chem. **124**, 41, 394, 1926.

gelassen, wird auf hintereinander geschaltete Amperemeter von Gleich- und Wechselstrom geschaltet. Ersteres, ein Drehspulamperemeter von Siemens, registriert die mittlere arithmetische Stromstärke für die Periode:

$$\frac{1}{T}\int_0^T i\,dt.$$

Das zweite, ein Hitzdrahtamperemeter von Hartmann, zeigt einen effektiven Strom:

$$\sqrt{\frac{1}{T}\int_0^T i^2\,dt}.$$

Ein rein sinusoidaler Strom gibt keinerlei Ablenkungen am Gleichstromamperemeter und zeigt einen gewöhnlichen effektiven Strom $\frac{i_0}{\sqrt{2}}$ am Hitzdrahtinstrument. Wenn in einem Wechselstrom eine Halbperiode ausfällt, so wird, wie leicht zu berechnen, das Gleichstromamperemeter angeben:

$$i_1 = \frac{1}{T}\int_0^{T/2} i_0 \sin \omega t = \frac{i_0}{\pi}.$$

Das Wechselstromamperemeter ergibt dagegen:

$$i_2 = \frac{1}{T}\int_0^{T/2} i_0^2 \sin^2 \omega t = \frac{i_0}{2}.$$

Demzufolge wird im Falle idealer Gleichrichtung das Verhältnis $k = i_1/i_2$ den Wert $2/\pi = 0{,}637$ erhalten.

Dieser Grenzwert wird jedoch selten erreicht.

Die oben erörterten vereinfachenden Voraussetzungen entsprechen dem wirklichen Tatbestand nur teilweise. Das Vorhandensein der Kapazitätsströme und die verzerrende Wirkung der Mindestspannung vermindern den Wert dieses Bruches auch im Falle der vollständigen Ventilwirkung. Bei den Elektrolyten, die keine einwandfreie Ventilwirkung aufweisen, kommen sogar viel kleinere Werte vor.

Ein Wert 0,6 für den Koeffizienten ist schon als hoch anzuerkennen. Sogar viel niedrigere Werte bezeugen das Vorhandensein eines deutlich ausgeprägten gleichrichtenden Effektes. Die von uns für die umgekehrte Ventilwirkung geprüften Elektrolyte haben aus weiter unten zu erörternden

Gründen einen nicht allzu hohen Gleichrichtungskoeffizienten ergeben. Wie auch zu erwarten war, wurden die besten Resultate mit Gleichrichtern erreicht, bei welchen an der Aluminiumelektrode eine hinreichende Stromdichte unterhalten werden konnte*.

Das Aluminiumstäbchen hatte einen Durchmesser von ungefähr 2 mm bei einer Länge von ungefähr 5 cm. Als zweite Elektrode diente ein Platinband von 24 cm Länge und 1,4 cm Breite, welches einen die Aluminiumelektrode umfassenden Ring bildete.

Die Elektrode war in das Voltameter von unten her eingeführt und mit Hilfe von Schellack isoliert worden. Vor jedem Versuch wurde sie einer sorgfältigen Säuberung mit nachfolgendem anhaltenden Abspülen unterzogen.

Die Formierung geschah in einer normalen Lösung von $NaHCO_3$. Dabei wurden folgende Zahlen ermittelt:

Substanz	Konzentration	Angabe i_1 des Gleichstrom-Amperemeters	Angabe i_2 des Wechselstrom-Amperemeters	$k = \frac{i_1}{i_2}$
$AlCl_3$	0,1 mol	3	7,5	0,4
$Th(NO_3)_4$ . . .	0,1 „	1	3	0,3

Bei geringeren Dichten kam immerhin noch eine ganz unzweideutige Gleichrichtwirkung zustande, wenn auch der Wert des betreffenden Koeffizienten geringer ausfiel als im oben angeführten Beispiel.

Ferner wurden Oszillogramme mit Hilfe des Siemensschen Oszillographen aufgenommen.

Die Versuchsanordnung war bei allen sechs Oszillogrammen bis auf die Art des Elektrolyten möglichst dieselbe. Dabei sei hervorgehoben, daß die Wahl aller die erforderliche Ventilwirkung ausübenden Elektrolyte nicht auf dem Wege zufälligen Umhertastens, sondern auf Grund im voraus erfolgter Bestimmung der entsprechenden elektroosmotischen Eigenschaften getroffen wurde.

Im folgenden sind sechs Oszillogramme wiedergegeben. Die ersten drei demonstrieren die direkte, normale Wirkung, die drei weiteren die umgekehrte Wirkung.

Auf allen betrachteten Oszillogrammen wurden in der üblichen Weise im Interesse der Übersichtlichkeit des Oszillogramms Spannungs- und Stromkurve um 180° gegeneinander verdreht.

* J. Zenneck, Phys. ZS. **14**, 555, 1923; F. H. Newman, Phil. Mag. (5) **49**, 1029, 1925.

Fig. 2 stellt das Oszillogramm eines Natriumbicarbonatgleichrichters dar, Fig. 3 und 4 liefern die Oszillogramme für Ätzkali und Ätzlithium. In Fig. 8 haben wir ein Oszillogramm für den zumeist typischen Fall einer Boraxlösung.

Fig. 5, 6 und 7 beziehen sich auf $AlCl_3$, HCl und HNO_3, für welche Substanzen eine ausgeprägte umgekehrte Wirkung beobachtet wurde.

In allen Fällen wurde besseren Vergleiches halber eine und dieselbe Elektrode verwendet, die vorderhand in einem und demselben Elektrolyten formiert war (Molarlösung von $NaHCO_3$).

Nach zweistündigem Abspülen erst in fließendem und nachher in destilliertem Wasser wurde das Voltameter mit der untersuchten Lösung

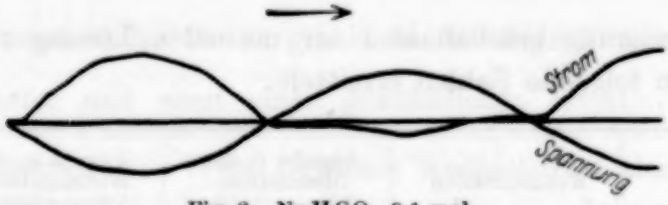


Fig. 2. $NaHCO_3$ 0,1 mol.

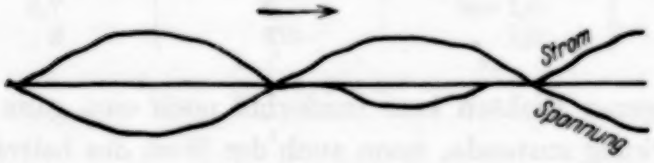


Fig. 3. KOH 0,1 mol.

angefüllt und das Oszillogramm aufgenommen. In unserem Bemühen, das Wirkungsbild des Gleichrichters in dem Augenblick aufzufangen, wenn der Elektrolyt schon in die Poren der Membran eingedrungen war, aber noch nicht Zeit gehabt hatte, ihr wesentliche Veränderungen beizubringen, machten wir die Aufnahmen baldigst nach Einführung des Elektrolyten und nach Einschaltung des Voltameters in den Wechselstromkreis.

Die Zerstörung der Membran machte sich besonders fühlbar bei Anwendung von Säuren, für $AlCl_3$ war sie schwächer ausgedrückt. Wie aus den Diagrammen ersichtlich, tritt die Erscheinung des umgekehrten Gleichrichtens bei weitem nicht mit derselben Schärfe zutage, wie die normale Gleichrichtung im Falle von Borax oder Natriumbicarbonat. Dies Ergebnis plausibel zu machen, können wir zahlreiche Gründe anführen. Die Erscheinung der umgekehrten Elektroosmose hat bei weitem nicht den Charakter der Stabilität, welche bei der normalen Elektroosmose beobachtet wird.

Eine poröse Haut vorderhand in einem anderen Elektrolyten formiert, ist dem zu prüfenden Elektrolyten nicht angepaßt, ein Umstand, der, wie wir weiterhin auseinanderzusetzen uns vornehmen, eine wesentliche Abschwächung des gleichrichtenden Effekts nach sich zieht. Nichtsdestoweniger ist eine Asymmetrie in der uns interessierenden Richtung nicht zu bezweifeln.

Wegen der Unvollkommenheit der beobachteten inversen Ventilwirkung liegt es nahe, auch Erklärungsmöglichkeiten nachzuprüfen, die öfters zur Erklärung der Asymmetrie der Stromkurve herangezogen wurden.

1. Polarisation. Die Polarisationspotentiale gehen selten über das Maß von 2 Volt hinaus. Da nun die beim Voltameter angebrachte Potential-

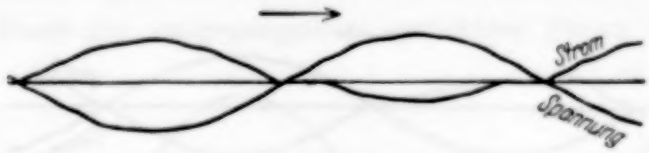


Fig. 4. LiOH 0,1 mol.

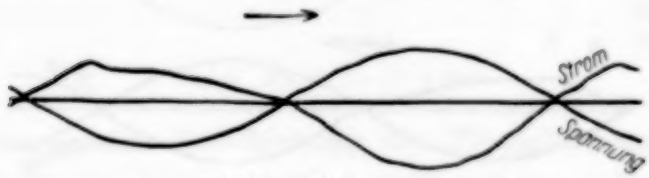


Fig. 5. $AlCl_3$ 0,1 mol.

differenz 60 bis 80 Volt beträgt, so kann eine so bedeutende Entstellung der Stromkurve keinesfalls der Polarisation zugeschrieben werden.

2. Auflösende Wirkung des Anions auf die Membran und Herabsetzung des Übergangswiderstandes. Gemäß der elektrochemischen Theorie besteht in der Tat die gleichrichtende Wirkung in dem Auflösen der isolierenden Schicht, die sich während der passiven Phase an der Elektrode abgelagert hatte. In solchem Falle haben wir aber im Augenblick nach dem Übergang in die aktive Phase eine isolierte Elektrode vor uns, und die auflösende Wirkung des Stromes würde nur allmählich zur Geltung kommen und dabei einen recht asymmetrischen Charakter des ganzen Oszillogramms bewirken. In Wirklichkeit haben wir beim Übergang zur aktiven Phase eine sehr ausgeprägte Knickung, und das Oszillogramm verläuft ziemlich symmetrisch.

3. Eine dritte Erklärung könnte man in der Ungleichheit der Stromdichten an den beiden Elektroden suchen, das ist in einer dem Wehneltschen Unterbrecher analogen Erscheinung. Es ist jedoch zu bemerken, daß im

Falle des Wehneltschen Unterbrechers die der Unterbrechung ausgesetzte Stromrichtung diejenige ist, bei welcher die Elektrode mit kleiner Oberfläche als Anode auftritt, das ist eine normale Ventilwirkung stattfindet. Und tatsächlich wissen wir, daß diese Beweisführung von Mitkewitsch zur Erklärung der normalen Ventilwirkung in Anwendung gebracht wurde.

Dabei müssen wir auf das nachdrücklichste hervorheben, daß der ganze Sachverhalt für alle den sechs Diagrammen zugrunde liegenden Experimente im Bereich des Möglichen überall identisch blieb; nur die Art des Elektrolyten wechselt ab und bestimmt das Vorzeichen der Erscheinung.

Bevor wir zur Beschreibung unserer weiteren Experimente schreiten, versuchen wir uns zu vergegenwärtigen, auf welche Weise von dem hier

Fig. 6. HCl 0,1 mol.

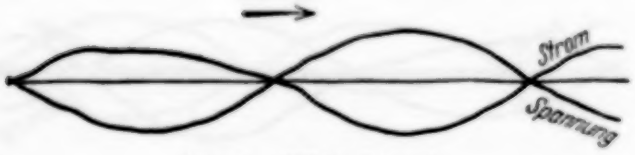


Fig. 7. HNO_3 0,1 mol.

vertretenen Standpunkt aus der Verlauf der oszillographischen Kurve zu erklären ist. Unsere Analyse ist zunächst dem Diagramm Fig. 8 angepaßt, welches durch eine ausgesprochen typische Form gekennzeichnet ist.

Die Eigentümlichkeit, die der Gleichrichter im Wechselstromkreis bietet, besteht darin, daß wir hier ein Abwechseln von zwei typischen Sachverhalten haben.

In der aktiven Phase, vom Augenblick an, wo ein einigermaßen vollständiger Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt erreicht ist, haben wir einen Stromkreis vor uns, dessen Regime in erster Linie durch den Ohmschen Widerstand bestimmt wird. Die isolierende Schicht, deren Poren die Elektrodenfläche nur zum Teil überdecken, spielt in diesem Falle die Rolle einer Restkapazität, welche dem Widerstand des in den Poren befindlichen Elektrolyten parallel geschaltet ist. Dabei befindet sich der Strom wesentlich in einer Phase mit der Potentialdifferenz. In der passiven Phase, wenn der Elektrolyt von der Elektrode getrennt ist, ergibt sich ein Kapazitätskreis mit Spuren von Leitfähigkeit. Sehr eigentümlich

ist es jedoch, daß die den Poren entsprechende Kapazität veränderlich sein muß. Sie wächst an, und zwar bis zu sehr hohen Werten bei Annäherung des Elektrolyten an die Elektrode, um nach Maßgabe der Entfernung scharf abzunehmen. Da aber diese Veränderlichkeit nur einem Teile der totalen Kapazität eigen ist, so kommt die ganze Erscheinung in den nachfolgenden Betrachtungen auch nur teilweise zur Darstellung.

Nun gehen wir zur Analyse der Oszillogramme über und beginnen mit dem Augenblick des Aufhörens der aktiven Phase, wenn die Stromkurve, von oben nach unten verlaufend, die Abszissenlinie gerade schneidet.

In diesem ersten Augenblick ist der Kontakt von Elektrolyt und Elektrode noch ungestört und im Verlauf der kurzen Strecke $a\,b$ hat die negative Sinuslinie noch die Tendenz, sich in normaler Weise weiter zu entwickeln. Doch der entgegengesetzt gerichtete Strom bedingt, dank

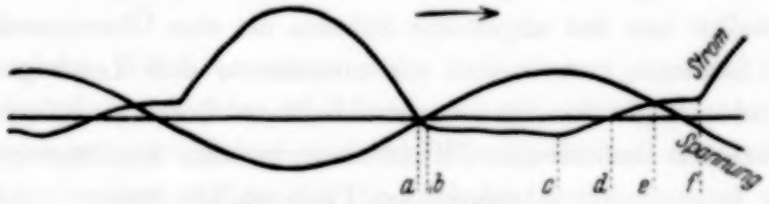


Fig. 8. $Na_2B_4O_7$ 10^{-3} mol.

der Elektroosmose, eine Verschiebung der Flüssigkeit und in Punkt b reißt der Kontakt ab. Eine Kapazität stellt sich ein, anfänglich von sehr bedeutender Größe. Wenn diese Größe im weiteren unverändert bliebe, so müßte das nachfolgende Anwachsen der von außen einwirkenden Spannung einen Ladungsstrom hervorrufen, von besonderer Stärke im Zeitpunkt des schnellsten Anwachsens der Potentialdifferenz, das ist nahe dem Punkt b (s. den Vorsprung auf einigen Oszillogrammen, Punkt K in Fig. 12). In Wirklichkeit verläuft die Stromkurve der Abszissenachse nahezu parallel. Den Grund hierfür erblicken wir in folgendem: die fortschreitende Verschiebung des Elektrolyten verringert die Kapazität des Kondensators in solchem Maße, daß keinerlei Zufuhr von neuen Elektrizitätsmengen erforderlich ist, um das Potential des Kondensators bis zur Höhe der äußeren Spannung zu steigern. Nur ein unbedeutender Elektrizitätsverlust des Kondensators verlangt eine Ergänzung des elektrischen Vorrats. Nachdem das Potential ein Maximum überschritten hat, setzt eine Entladung des Kondensators ein und der Strom ändert seine Richtung (Punkt d). Nunmehr verlaufen die Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge. Mit der Änderung der Stromrichtung beginnt eine Bewegung des Elektrolyten zur Elektrode hin und die Kapazität des Kondensators

wächst an. Dazu kommt ein Sinken des Potentials auf den Belegungen des Kondensators, dem Abfall des äußeren Potentials parallel verlaufend, so daß die Stärke des Entladungsstromes (Strecke *def*) sehr gering ist. In Punkt *f* haben wir einen Kontakt (etwas verspätet) und von hier an beginnt der gewöhnliche Leitungsstrom. Man hätte erwarten sollen, daß Punkt *d* unter dem Scheitelpunkt der Spannungskurve zu liegen käme. Es sind jedoch viele Gründe für das verspätete Einsetzen des Mechanismus denkbar. An erster Stelle eine gewisse Viskosität der Flüssigkeit in ihrer Bewegung. Ferner das Vorhandensein eines rückständigen Leitungsstromes, welcher bestrebt ist, das typische Bild des Kapazitätsstromes im Sinne eines für den ohmischen Strom eigenen Bildes zu entstellen. Mit diesem Reststrom erklärt sich die Erscheinung eines sinusartigen Vorsprunges, dessen Höhepunkt demjenigen der Spannungskurve entspricht (s. Oszillogramm Fig. 2).

Wir stellen uns das allgemeine Schema als eine Übereinanderlagerung von zwei Strömen vor, indem wir annehmen, daß Leitungsstrom und Kapazitätsstrom gleichzeitig in verschiedenen Poren existieren können. Der in Tätigkeit befindliche Gleichrichter sprüht, was bezeugt, daß die in seinem Innern sich abspielenden Prozesse bei weitem nicht in aller Ruhe verlaufen. Wir haben fortwährend lokale Durchschläge des Kondensators und teilweise die Erscheinung von momentanen Leitungsströmen.

Wie Herr Mitkiewitsch in seinen Untersuchungen gezeigt hat, ertönt ein in den Gleichstromkreis in Serie mit dem Gleichrichter eingeschaltetes Telephon unaufhörlich, selbst bei der günstigen Ventilwirkung, was auf mikroskopische Schwankungen des Reststromes hinweist.

Es ist nicht schwer, die Kräfte anzugeben, welche die Geschwindigkeit der Flüssigkeit in ihrer Bewegung innerhalb der Poren bestimmen. Stellen wir uns den Zeitabschnitt vor, in welchem der passiv gerichtete Strom durch seinen Andrang zum Kondensator (in der Richtung von der Elektrode fort) eine Verschiebung des Elektrolyten herbeiführt. Wenn die Flüssigkeit unter dem Einfluß der Einwirkung des Stromes plötzlich abgetrieben würde, so müßte die Kapazität des Kondensators ebenso plötzlich sich verringern und das Potential auf den Belegen würde schneller anwachsen als die von außen angebrachte Spannung. Anstatt des Ladungsstromes erhielten wir einen entgegengerichteten Entladungsstrom (auf die Elektrode hin), welcher unseren Elektrolyten zurücktriebe. Auf diese Weise ergibt sich die größtmögliche Fortbewegungsgeschwindigkeit des Elektrolyten als diejenige, bei welcher der Ladungsstrom noch nicht einem Entladungsstrom Platz gemacht hat, d. h. gleich Null ist.

Um das Gesagte in Formeln auszudrücken, stellen wir uns einen stark vereinfachten Idealfall vor. Wir bezeichnen die veränderliche Entfernung von Elektrode zu Elektrolyt mit x, die Kapazität des Kondensators C angenähert durch $C = k/x$. Indem wir die Gleichung für einen Kondensator mit der Kapazität C bei sinusartig verlaufender Potentialdifferenz $E_0 \sin \omega t$ aufstellen, haben wir

$$\int_0^t i\,dt = c\,E_0 \sin \omega t.$$

Indem wir in diese Formel $C = k/x$ substituieren und differenzieren, erhalten wir:

$$i = -\frac{k\,x'}{x^2} E_0 \sin \omega t + \frac{k}{x} E_0\,\omega \cos \omega t.$$

Setzen wir $i = 0$, so haben wir $x = A \sin \omega t$, wo A eine konstante Größe ist.

Auf solche Weise erkennen wir, daß eine übergroße Bewegungsgeschwindigkeit für unseren Mechanismus auch gar nicht erforderlich ist. Die Fortbewegungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit muß in ihren Veränderungen der Geschwindigkeit des Anwachsens der Spannung unmittelbar folgen. Nur in sehr zähen Flüssigkeiten oder bei erhöhter Stromfrequenz treten Erscheinungen ein, welche bezeugen, daß der Mechanismus beträchtlich gegen das Regime des Stromes zurückbleibt.

Zwecks Nachprüfung dieser Auffassung wurde eine Untersuchung des Einflusses der Viskosität auf die Arbeit des Gleichrichters angestellt. Es wurde erwartet, daß wir in zähen Mitteln eine Verspätung der Einschaltung des Stromes haben werden im Vergleich zur Kurve für die wässerige Lösung.

Wie Güntherschulze gezeigt hat*, wirkt der Widerstand des Elektrolyten seinerseits wesentlich entstellend auf die Stromkurve in derselben Richtung, in welcher, unserer Vorstellung gemäß, die Viskosität des Elektrolyten wirken müßte. Aus diesem Grunde wurden Lösungen in Wasser und in Glycerin gewählt, welche genau den gleichen Widerstand haben. Leider stellte sich heraus, daß es schwer ist, ein Lösungsmittel zu finden, welches mit genügender Viskosität einen ausreichenden Grad von Auflösungsvermögen vereinigte. Glycerin ist, wenn sorgfältig entwässert, ein schlechtes Lösungsmittel. Die geringste Beimischung von Wasser bewirkt ein starkes Anwachsen des Auflösungsvermögens und gleichzeitig eine starke Herabsetzung seiner Viskosität. Unser Versuch,

* Phys. ZS. **15**, 259, 1914.

die Viskosität auf dem Wege von Gelatinierung zu steigern, blieb erfolglos, da augenscheinlich die Gelatine der Lösung gegenüber sich wie ein Diaphragma und nicht wie ein Bestandteil der auflösenden Flüssigkeit verhält. Für eine Lösung von Borax in Glycerin wurde ein Oszillogramm aufgenommen, welches in Fig. 9 dargestellt ist, gleichzeitig mit dem Oszillogramm (Fig. 10) für eine wässerige Boraxlösung von der gleichen Leitungsfähigkeit. Der beobachtete Unterschied ist unerheblich, doch kann man immerhin ganz deutlich eine verspätete Einschaltung des Stromes feststellen. Der Punkt *a* für die Glycerinlösung liegt weiter nach rechts als

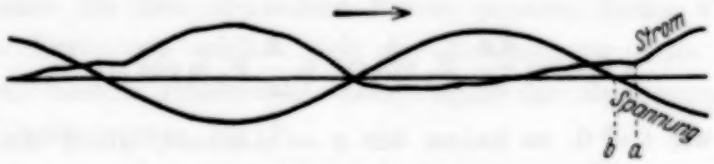


Fig. 9. Glycerin.

Punkt *a* für die wässerige Lösung. Gegenüber einer Gesamtlänge *ab* gleich 2,8 mm auf den Originalphotogrammen für die wässerige Lösung haben wir im Falle von Glycerin als Lösungsmittel eine Strecke von ungefähr 5,5 mm vor uns. Ein genaueres Urteil ist hier infolge der viel schwächer ausgedrückten Knickung an der Kurve erschwert, welcher Umstand wiederum als ein natürliches Argument zugunsten der von uns verteidigten mechanischen Theorie der Stromgleichrichtung auszulegen ist.

Des weiteren ist zu erwarten, daß bei gesteigerter Stromfrequenz ebenfalls die Unvollkommenheit des gleichrichtenden Mechanismus zutage treten wird. In Ermangelung einer Maschine von erhöhter Frequenz fehlte uns jedoch die Möglichkeit, unsere diesbezüglichen Voraussetzungen bis jetzt einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Wir finden übrigens in diesem Sinne wertvolle Hinweise in der diesbezüglichen Literatur. So hat z. B. Zenneck* gefunden, daß mit Anwachsen der Frequenz der Gleichrichtungskoeffizient *k* rasch abnimmt. Verbessern läßt sich dieser Koeffizient durch Steigerung der Stromdichte, was in der hier vertretenen Auffassung dahin seine Erklärung findet, daß mit Zunahme der Stromdichte die Kräfte der elektroosmotischen Einwirkung anwachsen und eine Überwindung der Viskosität des Mechanismus leichter ermöglicht wird.

Die Schlußfolgerungen von Zenneck bedürfen jedoch einer Berichtigung, worauf schon Güntherschulze** hingewiesen hat. Die Alu-

* Phys. ZS. **14**, 555, 1913.
** Ebenda **15**, 254, 1914; **23**, 188, 1922.

miniumelektrode hat eine bestimmte Kapazität nicht nur in der passiven, sondern auch in der aktiven Richtung. Bei den geläufigen Frequenzen wird der Wechselstrom von der polaren Leitfähigkeit der wirksamen Schicht beherrscht. Bei steigenden Frequenzen aber tritt der Einfluß der Kapazität immer deutlicher zutage.

Aus diesen Gründen könnte nur eine eigens dazu angestellte oszillographische Analyse für die Anerkennung der hier erörterten Betrachtungen ausschlaggebend sein. Die von Zenneck angeführten Oszillogramme sind dafür nicht verwendbar. Auch die betreffenden Oszillogramme von

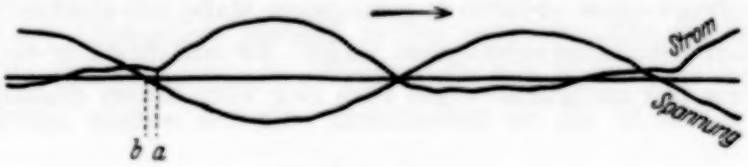


Fig. 10. Wasser.

Güntherschulze sind hier nicht gut angebracht, da seine Versuchsanordnung nur indirekte Schlüsse erlaubt.

Wenn wir das angesammelte Versuchsmaterial zusammenfassen, so erscheinen uns der Formierungsprozeß und die Wirkung des gleichrichtenden Mechanismus wie folgt:

Im Verlauf der Formierungsperiode bildet sich auf der Elektrode eine poröse isolierende Haut. Die elektrochemische Reaktion, welche sich auf der Elektrode abspielt, darf nicht umkehrbar sein, d. h. die Produkte der formierenden Reaktion dürfen sich bei Änderung der Stromrichtung nicht zerstören lassen.

Die formierende Reaktion hält so lange an, bis die Poren sich so weit verengt haben, daß die Elektroosmose imstande ist, die elektrostatische Anziehung zwischen Elektrolyt und Elektrode zu überwinden.

Tatsächlich steigert das Engerwerden der Poren das Verhältnis des der Einwirkung der elektroosmotischen Kraft ausgesetzten Mantels der Poren zu ihrer den Einfluß der elektrostatischen Anziehungskraft aufnehmenden frontalen Grundfläche.

In diesem Zeitpunkt reißt die Berührung zwischen Elektrolyt und Elektrode ab, womit der Formierungsprozeß im allgemeinen beendigt ist. Nur soweit die Haut fortwährend einer langsamen Zerstörung unterliegt, ist ein Fortdauern der formierenden Tätigkeit zwecks Unterhaltung der elektroosmotischen Eigenschaften erforderlich. Mit dem Anwachsen der

äußeren Spannung wachsen auch beide Kräfte, die der elektrostatischen Anziehung ebensogut wie diejenigen der elektroosmotischen Ausstoßung. Während aber erstere nahezu dem Quadrat der angelegten Potentialdifferenz proportional anwächst, ist dies für letztere nur nahezu im Verhältnis der ersten Potenz der Fall. Aus diesem Grunde kann eine bei niedriger Spannung formierte Elektrode einer erhöhten Spannung gegenüber nicht standhalten. Eine Wiederaufnahme des Formierungsprozesses wird notwendig, bis die Poren sich automatisch der neuen Spannung angepaßt haben.

Wenn man in einem bis zu hoher Spannung formierten Gleichrichter dem Elektrolyten einen anderen in geringerem Maße mit elektroosmotischen Eigenschaften behafteten substituiert, so hält der Gleichrichter die Spannung nicht aus, wie das natürlicherweise vom hier vertretenen Standpunkt sich

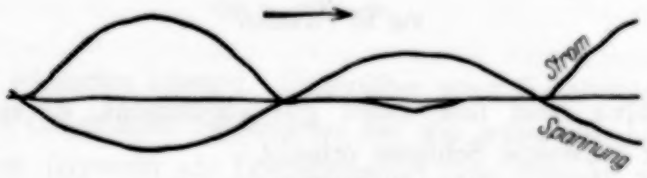


Fig. 11. $NaHCO_3$ 10^{-3} mol.

folgern läßt. Die Beeinträchtigung der Elektroosmose gibt der elektrostatischen Anziehung die Oberhand und der Formierungsprozeß setzt wieder ein. Diese Tatsache wurde von Güntherschulze beiläufig bei der Erforschung des Einflusses der Konzentration auf die Kapazität beobachtet und unabhängig ebenfalls von uns. Wenn in einem Gleichrichter, welcher in einer schwachen Boraxlösung formiert wurde, die schwache Lösung plötzlich durch eine starke ersetzt wird, so erfolgt im ersten Augenblick ein Anwachsen des Leitungsstromes und ein Durchschlagen der Schicht. Eine ergänzende Formierung wird erforderlich. So sank in Güntherschulzes Versuchen für $NH_4HB_2O_4$ die Grenze der von der Elektrode ausgehaltenen Spannung von 575 Volt bei schwacher Lösung bis auf 440 Volt für eine starke Lösung und für Na_2SiO_3 von 530 Volt bei schwacher Lösung bis auf 460 Volt bei starker.

Die weiter unten angeführten Oszillogramme (Fig. 11 und 12) beziehen sich auf den Fall einer in 10^{-3} mol. Lösung von $NaHCO_3$ formierten und in derselben Lösung beim Photographieren in den Wechselstrom eingeschalteten Elektrode (Fig. 11). Die Aufnahme Fig. 12 dagegen wurde von derselben Elektrode nach Ersatz der ersten Lösung durch eine 10^{-1} mol. Lösung $NaHCO_3$ erhalten.

Wir sehen, daß im zweiten Falle die passive Phase viel bedeutender ist, trotzdem in der schwachen Lösung der Widerstand des Elektrolyten weit größer ist, was in der Regel eine Herabsetzung der gleichrichtenden Eigenschaften zur Folge hat*.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, wie die von uns vertretene Theorie das weitere Verhalten der in verschiedenen Stadien des Prozesses an der Elektrode sich entwickelnden Gase auffaßt. Verbleiben dieselben an Ort und Stelle in mehr oder weniger stabilem, adsorbiertem Zustande, wie das die Güntherschulzesche Theorie annimmt, oder entfernen sie sich von den Elektroden?

Vor diese Alternative gestellt, neigen wir zugunsten der zweiten Annahme. Die elektroosmotischen Kräfte, die zur Kathegorie der Kapillarkräfte gehören, wirken auf eine unmittelbar an die Wandung der Poren

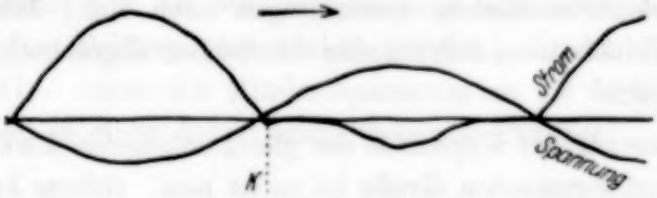


Fig. 12. $NaHCO_3$ 10^{-1} mol.

stoßende Wasserschicht und veranlassen diese Schicht, längs der Wandung zu gleiten. Die übrige Masse der die Poren anfüllenden Flüssigkeit wird auf Grund ihrer Viskosität von dieser peripheren Schicht mitgerissen. Wenn dieser Strömung ein Gasbläschen im Wege steht, so wird der Elektrolyt sich längs der Porenwandung um das Bläschen herum bewegen, es auf die der eigenen Bewegung entgegengesetzte Seite hin verdrängend. In der passiven Phase haben wir daher ein Verhalten vor uns, welches das Eindringen einer Gasschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt begünstigt. In der aktiven Phase ist direkter Kontakt von Elektrode und Elektrolyt zu erwarten.

Es ist das eine für den hier vertretenen Standpunkt maßgebende Eigenschaft des elektroosmotischen Druckes, welche ihn von der elektrostatischen Kraft unterschiedlich macht. Diese letztere wirkt auf die frontale Fläche der Flüssigkeit, eine allseitige Kompression und Ver-

* Bei sehr hohem Widerstande treten die gleichrichtenden Eigenschaften überhaupt zurück, einem sinusoidalen Strome Platz machend, dessen Amplitude in erster Linie von der Größe des Widerstandes bestimmt wird.

dichtung der Gase herbeiführend, wie es die Güntherschulzesche Theorie annimmt.

Gegen eine unveränderliche verdichtete Gasschicht sprechen auch die Beobachtungen von Carman und Balzer*, welche eine scharf ausgeprägte Abhängigkeit der gleichrichtenden Wirkung vom äußeren Druck festgestellt haben. Eine Drucksteigerung von 9 Atm. bewirkt schon eine ganz merkliche Herabsetzung des Gleichrichtungskoeffizienten. Die Vorstellung von einem molekular stark adsorbierten und äußerst verdichteten Gas ist mit dieser Beobachtung nicht zu vereinbaren.

Selbstverständlich läßt sich dieser Prozeß nicht irgendwie als in voller Ruhe und Ordnung verlaufend denken. In Wirklichkeit müssen in der aktiven Phase fortwährend teilweise Verstopfungen von Poren durch nicht entfernte Gase stattfinden. In der passiven Phase ziehen zufällige Störungen der geometrischen Struktur der Poren eine teilweise Überhandnahme von elektrostatischen Anziehungen nach sich; daher kommt es, daß dem Kapazitätsstrom sich ständig ein obschon abgeschwächter Leitungsstrom überlagert.

Die Auffassung der Kapazität der gleichrichtenden Elektrode als einer nicht anhaltend konstanten Größe ist nicht neu. Schon Jacob kam auf Grund seiner mit primitiven Mitteln angestellten messenden Bestimmungen dieser Kapazität zur seither in Vergessenheit geratenen Folgerung über erhebliche Schwankungen der Kapazität in einem für unsere Theorie günstigen Sinne. Späterhin wurde die Veränderlichkeit dieser Kapazität zum Gegenstand einer Untersuchung von Fitch**, welche er auf Grund der Gutheschen*** Theorie ausführte. Zu solchem Schluß führt auch die Analyse der Experimente von Green****. Er selbst ist freilich geneigt, seine Ergebnisse auf Grund der Diffusion der Ionen zu interpretieren.

Es muß noch hervorgehoben werden, daß alle zur Messung der Kapazität der Gasschicht angewandten Methoden diese Veränderlichkeit zu konstatieren kaum imstande wären.

Einerseits bezieht sich diese Veränderlichkeit, wie schon dargetan, nur auf einen Teil der ganzen Kapazität, dessen Größe sich überdies nicht recht ermessen läßt. Andererseits wurden die Kapazitätsbestimmungen an den gleichrichtenden Elektroden immer nur bei passiv gerichteter

---

* Phys. Rev. **30**, 776, 1910.
** Ebenda (2) **9**, 15, 1917.
*** Ebenda **15**, 317, 1902.
**** Ebenda (2) **3**, 264, 1914.

Spannung ausgeführt, weil sonst die große Leitfähigkeit der Elektrode die Beobachtungen der Kapazität unmöglich gemacht hätte.

Wir wollen hier noch einmal auf eine Eigentümlichkeit des vorgeschlagenen Mechanismus hinweisen. Die elektroosmotischen Kräfte sind der Stromstärke, die elektrostatische Anziehung dagegen dem Quadrat der Betriebsspannung proportional. Beim Übergang zur passiven Phase ist der passiv gerichtete Strom im ersten Stadium am stärksten, wenn die Spannung noch sehr gering ist. In diesem Stadium entfernt sich der Elektrolyt mit der größten Geschwindigkeit von der Elektrode voraussichtlich bis zur äußersten Grenze der wirksamen Schicht. Alle Messungen der Kapazitäten wurden in diesem Zustande ausgeführt und können nur diese konstante Kapazität ergeben, welche der Dicke der isolierenden Schicht entspricht.

Es mag noch ein Parallelismus zwischen dem auffallenden Einfluß des Wasserstoffions auf die Mindestspannung und seiner herabsetzenden elektroosmotischen Wirkung konstatiert werden. In den Versuchen von Güntherschulze ergab die Mindestspannung an bis 85 Volt formierten Tantalelektroden in einer Nitratlösung folgende Beträge:

für H.	46,3 Volt
„ K.	10,8 „
„ Na	10,5 „

Eine Abschwächung der elektroosmotischen Eigenschaften verlangsamt das Verdrängen des Gases aus den Poren der Schicht, was ein verspätetes Einsetzen des Kontaktes zur Folge hat.

Zum Schluß erlauben wir uns noch einen wesentlichen Vorbehalt.

Unsere Versuche, die umgekehrte Wirkung für Tantal zu ermitteln, blieben einstweilen erfolglos. Es ist sehr wohl möglich, daß dies Mißlingen seine natürliche Erklärung darin findet, daß die Tantalmembran infolge ihres sauren Charakters nicht fähig ist, umgekehrte Elektroosmose auszuüben. Daß die von uns hervorgehobene Erscheinung in dem gesamten Prozeß eine nicht unwesentliche Rolle spielt, steht sicher fest, und das Verkennen dieser Tatsache war eine Unvollständigkeit der bisher vorhandenen Theorien. Aber wir können uns nicht entschließen, zu behaupten, daß die Erscheinung die einzig zulässige Erklärung des gleichrichtenden Mechanismus vorstelle.

Wir sind der Ansicht, daß das wahre Bild des hier wirkenden Mechanismus sich unter dem Einfluß der äußeren Umstände verändert und erkennen die Möglichkeit von solchen Verhältnissen an, bei deren Eintreten

der Mechanismus der Erscheinung sich auf die Polarität von mikroskopischen Voltabogen (Mitkewitsch) oder auf die dem Elektronenprozeß eigene Polarität zurückführen läßt (Güntherschulze).

Die Resultate dieser Untersuchung sind vor ihrer Veröffentlichung Herrn Güntherschulze zur Begutachtung übersandt worden. Er verhielt sich im allgemeinen gegen den hier vertretenen Standpunkt ablehnend, hat uns aber einige wertvolle Bemerkungen mitgeteilt. Wenngleich wir mit seiner Beweisführung nicht im vollen Maße einverstanden sind, haben wir dennoch die von ihm erhaltenen Hinweise dankend in Betracht gezogen.

Leningrad, Physikal. Laboratorium der Militärärztlichen Akademie.

Ausmessung des Funkenspektrums des Jods.

Von **Léon** und **Eugène Bloch** in Paris.

(Eingegangen am 27. Februar 1930.)

Mit großem Interesse haben wir die von Herrn W. Kerris unter oben erwähntem Titel veröffentlichte Arbeit* gelesen.

Unseres Erachtens dürfte es den Lesern der Zeitschrift nicht ungelegen sein, von der Tatsache in Kenntnis gesetzt zu werden, daß wir vor einem Jahre über denselben Gegenstand eine ausführliche Untersuchung veröffentlicht haben**. Es hat den Anschein, als sei diese Publikation Herrn Kerris völlig entgangen.

In der genannten Arbeit, die als eine Folge unserer früheren Mitteilungen betreffend Funkenspektren des Chlors und des Broms anzusehen ist, haben wir die Methode der oszillierenden Entladung in elektrodenlosen Röhren angewendet, und zwar in der von uns in mannigfaltigster Weise beschriebenen Gestalt. Die Benutzung der letzterwähnten Methode gestattet bekanntlich viel linienreichere Spektren zu erzeugen, als es mit einer Entladungsröhre vom gewöhnlichen Typus möglich ist. Unsere Listen enthalten nämlich mehr als 1800 Linien, unter ihnen praktisch jede von Herrn Kerris beobachtete Funkenlinie. Außerdem dringen unsere Messungen erheblich weiter ins Ultraviolett vor, als diejenigen des Herrn Kerris, da sie bis λ 2223 Å reichen, während Herrn Kerris Grenze bei λ 2562 liegt.

Hauptzweck unserer Arbeit war übrigens die Unterscheidung mittels der von uns mehrmals angewendeten Methode*** zwischen Funkenspektren sukzessiver Ordnung des Jods. Tatsächlich haben wir auch als erste die drei Spektren J II, J III, J IV einzeln getrennt. Bei der Ausmessungsarbeit Herrn Kerris bleibt diese Fragestellung gänzlich außer Betracht. Ein Vergleich seiner Zahlen mit den unsrigen gibt erfreulicherweise eine gute Bestätigung unserer Ergebnisse.

Paris, Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure.

---

* ZS. f. Phys. **60**, 20, 10. Februar 1930.
** Ann. de phys. (10) **11**, 141—164, Februar 1929.
*** Journ. de phys. et le Radium **4**, 333, 1923.

Ausmessung des Funkenspektrums des Jods.

Bemerkung zu vorstehender Notiz.

Von **Wolfram Kerris** in Köln.

(Eingegangen am 28. März 1930.)

Wie die Herren Bloch zutreffend vermuten, ist mir ihre Arbeit bedauerlicherweise entgangen. Ich hatte meine Messungen bereits im Dezember 1928 abgeschlossen, konnte aber meine Arbeit äußerer Umstände halber erst später zum Druck geben und erhielt das betreffende Heft der Annales de physique mit der Verspätung eines Jahres.

Zur Sache möchte ich bemerken, daß mir die trefflichen Untersuchungen der Herren Bloch mit der elektrodenlosen Ringentladung der Methodik nach sehr wohl bekannt waren. Ich habe jedoch bewußt einen anderen Weg eingeschlagen, um große Dispersion und möglichst genaue Messung zu erreichen, namentlich auch im Hinblick auf die Hyperfeinstruktur der Jodlinien, soweit diese der Untersuchung mit großen Gittern überhaupt zugänglich ist. So ist denn auch meine Meßgenauigkeit im Sichtbaren eine Dezimale größer als bei den Herren Bloch; im Ultraviolett, wo die Herren Bloch mit einem Prisma nur 0,2 bis 0,3 Å anstrebten, sogar zwei Stellen größer. Bei durchaus verschiedener Zielsetzung ergänzen sich also beide Veröffentlichungen, ohne sich zu kreuzen.

Köln, den 25. März 1930.

Autorenregister.

Ambarzumian, V. Zur Theorie der Absorptionslinien in Sternatmosphären. S. 151.

Anderson, Wilhelm. Polarisation, Lichtzerstreuung, Photoeffekt und Comptoneffekt vom Standpunkt der „Kraftröhrentheorie" der Lichtquanten. S. 566.

Beck, Guido. Zur Systematik der Isotopen. III. S. 615.

Beeck, Otto. Über den Einfluß der Blendengröße auf den Absolutwert von Wirkungsquerschnittsmessungen. S. 251. Berichtigung S. 726.

Beuthe, H. und Grosse, A. v. Die *L*-Serie des Elements 91 — Protactinium. S. 170.

Blank, F. Über die Kohäsionsgrenzen des Steinsalzkristalls. S. 727.

Blaton, J. Über die Intensitäten der Multipollinien in der Balmerserie. S. 263.

Bloch, F. Zur Theorie des Ferromagnetismus. S. 206.

—, Léon und Eugène. Ausmessung des Funkenspektrums des Jods. S. 873.

— Eugène s. Bloch, Léon.

Boas, W. und Schmid, E. Über die Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität. S. 767.

Boegehold, H. und Herzberger, M. Die optische Abbildung eines endlichen Ebenenstückes durch eine Umdrehungsfolge. S. 15.

Bollert, Karl. Der Zusammenhang der Diracschen und der Maxwellschen Gleichungen. S. 368.

Brill, Rudolf. Intensitätsmessungen der diffusen Röntgenstrahlung bei gestörten KCl-Kristallen. S. 454.

Bruin, T. L. de. Über das Funkenspektrum des Argons. III. S. 307.

Carrelli, Antonio. Der elektronische Ramaneffekt. S. 632.

Czerny, M. und Turner, A. F. Über den Astigmatismus bei Spiegelspektrometern. S. 792.

Dawidenkow, N. Zur Frage der sprungartigen Deformation. S. 46.

Dienenthal, H. s. Sauerwald, F.

Dillon, G. J. Die Anwendung des Kerreffektes zur Untersuchung der Verteilung des elektrischen Feldes in Dielektriken und die Bestimmung einiger Kerrkonstanten. S. 386.

Dobiaš, A., Kramp, L. und Lebedinskaja, O. Eine elektroosmotische Theorie des elektrolytischen Gleichrichters. S. 852.

Estermann, I. und Stern, O. Beugung von Molekularstrahlen. S. 95.

Finkelnburg, W., Lau, E. und Reichenheim, O. Eine Methode zur Messung von Anregungsspannungen von Spektrallinien und ihre Anwendung auf das Viellinienspektrum des Wasserstoffs. S. 782.

Finkelstein, B. N. Die Ionisierungsspannungen von Atomkonfigurationen mit zwei Elektronen. S. 234.

Fleischer, R. und Teichmann, H. Die Erhöhung des lichtelektrischen Effektes von Kalium durch Wasserstoff. S. 227.

Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. S. 126.

Frank, Philipp und Glaser, Walter. Die statistische Mechanik Boltzmanns als Näherung der Wellenmechanik. S. 640.

Frisch, R. Zur Drehimpulsbilanz bei Lichtemissionsvorgängen. S. 626.
Ganguli, A. s. Kar, K. C.
Ghosh, M. s. Kar, K. C.
Glaser, Walter. Korrespondenzprinzip und Schrödingersche Wellenfunktion. S. 644.
— s. Frank, Philipp.
Gleich, G. v. Noch einige Bemerkungen zum Michelsonversuch. S. 291.
Grosse, A. v. s. Beuthe, H.
Güntherschulze, A. Die behinderte Glimmentladung. S. 1
— Die behinderte Glimmentladung. II. S 581
Guillemin jr., Victor und Zener, Clarence. Über eine einfache Eigenfunktion für den Grundzustand des Li-Atoms und der Ionen mit drei Elektronen. S. 199.
Heimstädt, Oskar. Über das Relativitätsprinzip der klassischen Optik. S. 667.
Hengstenberg, J. und Mark, H. Röntgenographische Intensitätsmessungen an gestörten Gittern. S. 435.
Herzberg, Gerhard. Zur Deutung der diffusen Molekülspektren (Prädissoziation). S. 604.
Herzberger, M. s. Boegehold, H.
Hori, Takeo. Über das Bandenspektrum des ionisierten Quecksilberhydrids. S. 481.
Infeld, Leopold. Kausalgesetz und Quantenmechanik. II. S. 703.
Kallmann, H. und Rosen, B. Über die Elementarvorgänge bei Ionen- und Elektronenstoß. S. 61.
— — Über die Ionisierungsspannung von CN- und C_2-Molekülen. S. 332.
Kar, K. C. Über eine weitere Ausdehnung der Kar-Mukherjeeschen verallgemeinerten Statistik. S. 675.
— und Ganguli, A. Über die Theorie der elektrischen Adsorption. S. 411.
— und Ghosh, M. Anwendung der Theorie der intermittierenden Wirkung auf die durch einen harten Hammer angeschlagene Klaviersaite. S. 525.
Kasarnowsky, J. Gitterenergien und Kompressibilitäten der Alkalihydride. S. 236.
Kerris, Wolfram. Ausmessung des Funkenspektrums des Jods. Bemerkung zu vorstehender Notiz. S. 874.
Koczkás, Julius v. Die ultraviolette Absorption der anorganischen Salzlösungen. II. Die Absorption der Erdalkalihalogenide. S. 545.
Kopfermann, H. und Schweitzer, H. Über ein Bandensystem des zweiatomigen Kohledampfes. S. 87.
Kothari, Daulat Singh und Majumdar, Rames. Eine verallgemeinerte Form der Zellenstatistik. S. 538.
— s. Majumdar, Rames.
Kramp, L. s. Dobiaš, A.
Kroebel, W. Zum Problem der Schwingungserzeugung in Elektronenröhren mit positivem Gitter. S. 239.
Kuhn, H. Das Verhalten hochangeregter Atome in elektrischen Feldern. S. 805.
Lau, E. s. Finkelnburg, W.
Lauster, F. Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit des geschmolzenen Siliciums. (Entgegnung zur gleichlautenden Bemerkung von H. J. Seemann.) S. 578.
Lebedinskaja, O. s. Dobiaš, A.
Leiss, Carl. Neue universelle Aufnahmekammer für Strukturuntersuchungen. S. 663.
Leontowitsch, M. Zur Theorie der Polarisation der Kombinationsstreuung in Kristallen. S. 548.
Linnik, W. Über eine Abänderung der Drehkristallmethode zur Untersuchung der Kristallstruktur mit Röntgenstrahlen. S. 220.
— Eine Vorrichtung zur Betrachtung von Spektrogrammen. S. 700.
Majumdar, Rames und Kothari, Daulat Singh. Thermische Ionisation und Entartung. S. 712.

Majumdar, Rames s. Kothari, Daulat Singh.
Mark, H. s. Hengstenberg, J.
Martens, F. F. Über eine neue Form des Jaminschen Interferenzrefraktometers. S. 363.
Mayer, Joseph E. Messung der Elektronenaffinität des Jods. S. 798.
Mecke, R. und Wurm, K. Das Atomgewicht des Sauerstoffisotops O^{18}. S. 37.
Meissner, W Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. VII. Die Übergangskurven zur Supraleitfähigkeit für Tantal und Thorium. S. 191.
Meyeren, Wilhelm von. Über die Lichtemission einiger Tl-haltiger Alkalihalogenidphosphore. S. 321.
Model, Alfred. Einige Bemerkungen zum Michelsonversuch. S. 290.
Narayan, A. L. s. Rao, A. S.
Ornstein, L. S. und Rekveld, J. Über die Frequenzabhängigkeit der Ramanschen Streustrahlung. S. 593.
Pringsheim, Peter und Schlivitch, S. Über Fluoreszenz von Praseodym- und Neodymglas. S. 297.
Rao, A. S. und Narayan, A. L. Notiz über den Bau des Pb IV-Spektrums. S. 149.
Raschevsky, N. v. Zur Thermodynamik von Systemen mit mehreren Gleichgewichten. II. S. 511.
Rasetti, F. Über die Rotations-Ramanspektren von Stickstoff und Sauerstoff. S. 598.
Reichenbächer, Ernst. Eine wellenmechanische Zweikomponententheorie. II. S. 490.
Reichenheim, O. s. Finkelnburg, W.
Rekveld, J. s. Ornstein, L. S.
Rosen, B. s. Kallmann, H.
Rubinowicz, A. Zeemaneffekt der Quadrupollinien. S. 338.
Runge, I. Der Energietransport im Dunkelraum der Glimmentladung. S. 174.
Rupp, E. Über eine unsymmetrische Winkelverteilung zweifach reflektierter Elektronen. S. 158.
Rupp, E. Über das innere Gitterpotential von natürlichem und gelbem Natriumchlorid. S. 587.
Sambursky, S. Bemerkungen zur Fermischen Intensitätsformel für die Hauptseriendubletts der Alkalien. S. 660.
Sauerwald, F., Schmidt, B. und Dienenthal, H. Über das Verhalten von Einkristallen in den Sprödigkeitsbereichen von α-Eisen und α-Messing. S. 153.
Schlivitch, S. s. Pringsheim, Peter.
Schmid, E. s. Boas, W.
Schmidt, B. s. Sauerwald, F.
Schütz-Mensing, Lucy. Zur Theorie der Kopplungsverbreiterung von Spektrallinien. S. 655.
Schweitzer, H. s. Kopfermann, H.
Seemann, H. Ein neuer Röntgenspektrograph mit absoluter Nullpunktsbestimmung ohne Teilkreis und das Nullpunktsverfahren nach Cornu. S. 416.
—, H. J. Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit des geschmolzenen Siliciums. (Bemerkung zur gleichlautenden Abhandlung von F. Lauster.) S. 576.
Sexl, Theodor. Über den von E. G. Richardson entdeckten „Annulareffekt". S. 349.
Stern, O. s. Estermann, I.
Sticker, Bernhard. Temperaturen von Riesen- und Zwergsternen. S. 557.
Swings, P. Über das Resonanzspektrum des Schwefeldampfes. S. 681.
Teichmann, H. s. Fleischer, R.
Teller, Eduard. Über das Wasserstoffmolekülion. S. 458.
Thibaud, Jean und Trillat, Jean J. Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und verschiedenen Substanzen. — Einfluß der Filterung der Bremsstrahlung. — Absorptionskoeffizienten von flüssigen Fettsäuren. S. 816.
Trillat, Jean J. s. Thibaud, Jean.

Trumpy, B. Die Anzahl der Dispersionselektronen im Natrium- und Lithiumdampf. S. 54.
Turner, A. F. s. Czerny, M.
Valentiner, S. Bemerkung zu meiner Arbeit: Über die Löslichkeit der Edelgase in Wasser. S. 563.
Vegard, L. Struktur und Leuchtfähigkeit von festem Kohlenoxyd. S. 185.
Waller, I. Die Streuung von Strahlung durch gebundene und freie Elektronen nach der Diracschen relativistischen Mechanik. S. 837.
Weizel, W. Über doppelte Rotationstermfolgen von Singulett-Σ-Termen. S. 602.
Whyte, L. L. Über die Eigenschaften einer einheitlichen physikalischen Theorie. II. Maßstäbe, Uhren und eine mögliche Alternative zur Vierkoordinatenbeschreibung. S. 274.
Wolf, A. Theorie des quadratischen Starkeffektes von Dubletts und Tripletts. S. 619.
Wolfke, M. Bemerkung zu „Statistische Deutung zur Einsteinschen Ableitung des Planckschen Gesetzes" von R. C. Majumdar und D. S. Kothari in Allahabad. S. 725.
Wurm, K. s. Mecke, R.
Zahradníček, Josef. Messung der Aktivität der Radiumemanation mittels der Drehwaage. S. 719.
Zaycoff, Raschco. Das relativistische Elektron. S. 395.
Zener, Clarence s. Guillemin jr., Victor.
Zuber, K. Das Funkenpotential reiner Gase bei kleinen Drucken. S. 750.